

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΙΤΡΟΟΛΕΦΙΝΩΝ ΑΠΟ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ
ΣΙΛΥΛΟΑΛΚΕΝΙΩΝ ΜΕ ΝΙΤΡΙΚΑ ΑΛΑΤΑ

ΔΗΜΑ ΜΑΡΙΑ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Μ. ΣΤΡΑΤΑΚΗΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ
ΙΟΥΝΙΟΣ 2024

ΔΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ
ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Μανώλης Στρατάκης (Επιβλέπων)
Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Βασιλικογιαννάκης Γεώργιος
Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα αρχικά να ευχαριστήσω το Πανεπιστήμιο Κρήτης και συγκεκριμένα το Τμήμα Χημείας για το υψηλό επίπεδο σπουδών, επακόλουθο των εξαιρετικών διδασκόντων που το απαρτίζουν και την συνεχή στήριξη που προσφέρουν στους φοιτητές του τμήματος.

Επιπλέον, ευχαριστώ θερμά τον καθηγητή μου κ. Μανώλη Στρατάκη, που μου έδωσε την δυνατότητα να διεκπεραιώσω την διπλωματική μου εργασία στο εργαστήριό του, δείχνοντας μου εμπιστοσύνη και καθοδηγώντας με, με διάθεση και υπομονή, σε όλη την διάρκειά της.

Ευχαριστώ και τον καθηγητή κ. Γεώργιο Βασιλικογιαννάκη, που συμμετείχε στην επιτροπή αξιολόγησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ οφείλω να δώσω στον μεταπτυχιακό φοιτητή Νίκο Κορομηλά, ο οποίος ήταν δίπλα μου σε αυτή την πρώτη ερευνητική μου προσπάθεια καθοδηγώντας με, μεταλαμπαδεύοντάς μου με προθυμία, υπομονή και πολύ ευχάριστη διάθεση, βασικές ερευνητικές τεχνικές και πολύτιμες γνώσεις.

Ένα ακόμη ευχαριστώ στα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου, την Δρ. Αναστασία Λουκά, την υποψήφια διδάκτωρ Μαριλίτσα Ζαντιώτη-Χατζούδα και τις μεταπτυχιακές φοιτήτριες Μαριάννα Καραπάνου και Δήμητρα Μαλλιωτάκη, που με δέχτηκαν με τεράστια προθυμία στο εργαστήριο, γεμίζοντάς το με συναδελφικότητα και ένα πολύ ευχάριστο και φιλικό κλίμα, που σε συνδυασμό με την συνεχή παρουσία τους και προσφορά της βοήθειάς τους όπου χρειαζόταν, έκαναν αυτή την πρώτη εμπειρία στον χώρο της έρευνας συναρπαστική.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και τους φίλους μου, που ήταν δίπλα μου όλα τα χρόνια των σπουδών μου, προσφέροντάς μου στήριξη, αγάπη και φροντίζοντας για την ακεραιότητα της ψυχικής μου υγείας και ευημερίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι νιτροολεφίνες αποτελούν ενώσεις με σημαντικές εφαρμογές. Η χρήση τους στην οργανική σύνθεση ως ενδιάμεσα για την παραγωγή ποικίλων ενώσεων, μία ιδιότητα που προσκομίζουν από την νιτροομάδα που φέρουν, σε συνδυασμό με τον εντοπισμό τους σε αντικείμενα της καθημερινής ζωής, όπως βαφές, πλαστικά και φαρμακευτικές ουσίες, καθιστούν την σύνθεσή τους μια ιδιαίτερα σημαντική διαδικασία. Κατά τα χρόνια, οι νιτροολεφίνες σχηματίζονται μέσω της αντίδρασης Henry, προς απόδοση νιτροαλκοολών, που έπειτα μέσω μιας αφυδάτωσης μετασχηματίζονται στις επιθυμητές ενώσεις. Η ιδιαίτερα ελκυστική εναλλακτική μέθοδος της απευθείας νίτρωση των ολεφινών, που αποτελούν άμεσα διαθέσιμες και οικονομικές ενώσεις, οδήγησε στην ανάπτυξη τέτοιων μεθόδων, από μία ποικιλία ερευνητών. Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετάται μία νέα μέθοδος απευθείας νίτρωσης σιλυλοολεφινών, όπου αρυλοτριμεθυλοσιλυλαιθυλένια κατεργάζονται με $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ως πηγή νιτρικών με χρήση 0.4 ισοδύναμων, σε διαλύτη MeCN, θερμοκρασία 50 °C και ατμόσφαιρα αργού. Η απλή αυτή μεθοδολογία, σε μία αντίδραση ενός βήματος, με χρήση οικονομικών και άμεσα διαθέσιμων αντιδραστηρίων, ήπιες συνθήκες, σχηματισμό αποκλειστικά trans-νιτροολεφινών σε ικανοποιητικές αποδόσεις, τόσο από υποστρώματα που φέρουν δότες όσο και δέκτες ηλεκτρονιακής πυκνότητας, χωρίς παραγωγή παραπροϊόντων, έρχεται να συμπληρώσει τις ήδη υπάρχουσες συνθετικές μεθοδολογίες νιτροολεφινών. Τέλος, με την περαιτέρω μελέτη και αποσαφήνιση του μηχανισμού της, αναμένεται η αντίδραση αυτή να αποτελέσει μία αξιόλογη μέθοδο σύνθεσης των νιτροολεφινών στο μέλλον.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΔΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ	3
ΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	3
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	5
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	6
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	7
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9
1. Η χρησιμότητα των νιτροολεφινών	9
1.1 Σύνθεση νιτροολεφινών με την αντίδραση Henry.	9
1.2 Αντιδράσεις σύνθεσης νιτροολεφινών με απευθείας νίτρωση ολεφινών	10
ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	13
2. Σύνθεση νιτροολεφινών από κατεργασία σιλυλοαλκενίων με νιτρικά άλατα	13
2.1 Σύνθεση υποστρωμάτων	14
2.2 Βελτιστοποίηση της αντίδρασης	15
2.3 Σύνθεση νιτροολεφινών από σιλυλοαλκένια	16
2.4 Συμπεράσματα	18
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	19
3.1 Όργανα και πειραματικές τεχνικές	19
3.2 Γενική μεθοδολογία σύνθεσης 1-άρυλο-2-τριμεθυλοσιλυλακετυλενίων	19
3.3 Γενική μεθοδολογία σύνθεσης trans-1-άρυλο-2-τριμεθυλοσιλυλαιθυλενίων	20
3.4 Γενική μέθοδος σύνθεσης νιτροολεφινών από σιλυλοαλκένια	20
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ	21
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ 1-ΑΡΥΛΟ-2-ΤΡΙΜΕΘΥΛΟΣΙΛΥΛΟ ΑΚΕΤΥΛΕΝΙΩΝ	21
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ 1-ΑΡΥΛΟ-2-ΤΡΙΜΕΘΥΛΟΣΙΛΥΛΟ ΑΙΘΥΛΕΝΙΩΝ	22
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ 1-ΑΡΥΛΟ-2-ΝΙΤΡΟ ΑΙΘΥΛΕΝΙΩΝ	24
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	26
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	28
ΦΑΣΜΑΤΑ 1-ΑΡΥΛΟ-2-ΤΡΙΜΕΘΥΛΟΣΙΛΥΛΟ ΑΚΕΤΥΛΕΝΙΩΝ	28
ΦΑΣΜΑΤΑ 1-ΑΡΥΛΟ-2-ΤΡΙΜΕΘΥΛΟΣΙΛΥΛΟ ΑΙΘΥΛΕΝΙΩΝ	35
ΦΑΣΜΑΤΑ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΝΙΤΡΟΟΛΕΦΙΝΩΝ	42

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. Η χρησιμότητα των νιτροολεφινών

Οι νιτροολεφίνες διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο ως δομικά υλικά στην σύνθεση χημικών ουσιών, με εφαρμογή σε διάφορους κλάδους. Όσον αφορά στην συνθετική χημεία, η χρησιμότητά τους ως συνθετικά ενδιάμεσα σε μία ποικιλία αντιδράσεων δημιουργίας δεσμών C-C, τις καθιστά ιδιαίτερα εκμεταλλεύσιμες στην οργανική σύνθεση, με χρήσεις σε αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης όπως Diels-Alder, προσθήκη Michael και Morita-Baylis-Hillman.^[1] Ιδιαίτερη σημασία για αυτή την ικανότητά τους φέρει η νιτροομάδα, η οποία αποτελεί έναν ισχυρό ηλεκτρονιοελκτικό υποκαταστάτη και πολώνει τον διπλό δεσμό C-C, αποδίδοντας στις νιτροολεφίνες μια ευελιξία στην σύνθεση, με αποτέλεσμα να μπορούν να μετασχηματιστούν σε μία ποικιλία λειτουργικών ομάδων. Συγκεκριμένα, η νιτροομάδα των νιτροολεφινών μπορεί αντικατασταθεί από υδρογόνο σε μία διαδικασία απονιτροποίησης, να μετατραπεί σε υποκαταστάτη καρβονυλίου μέσω της αντίδρασης Nef, να αφυδατωθεί προς απόδοση νιτρικών οξειδίων ή να οξειδωθεί προς απόδοση καρβονυλικών οξέων. Επιπλέον, με αναγωγή της νιτροομάδας μπορούν να παραχθούν οξίμες, υδροξυλαμίνες ή αμίνες. Γίνεται επομένως κατανοητή η συμβολή των νιτροολεφινών στην οργανική σύνθεση.^[2] Πέρα από την οργανική σύνθεση, τέτοιες ενώσεις έχουν διευρυμένη χρήση, καθώς νιτροολεφίνες εντοπίζονται σε βαφές, πλαστικά και φαρμακευτικές ουσίες^[1], που εμφανίζουν τις βάσεις για την ανάπτυξη μια νέας ομάδας αντικαρκινικών φαρμάκων.^{[10],[11]}

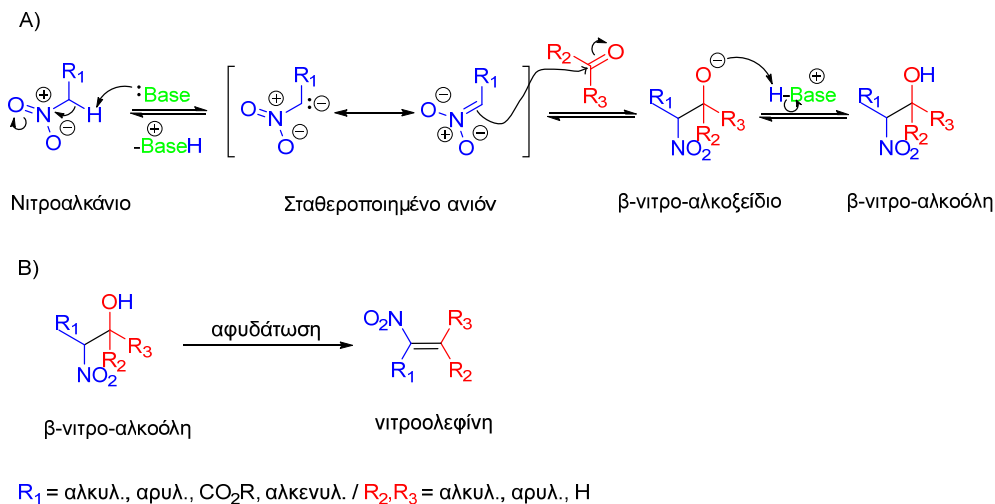
Η κλασική μέθοδος σύνθεσης νιτροολεφινών, που έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς στο πέρασμα των χρόνων, είναι η αντίδραση Henry. Η αντίδραση αυτή παρά την απλότητά της και την χρήση αντιδραστηρίων εύκολης προσβασιμότητας, εμφανίζει κάποιους περιορισμούς που έχουν οδηγήσει στην μελέτη εναλλακτικών μεθόδων, πιο άμεσων, για την σύνθεση των νιτροολεφινών, κάποιες από τις οποίες θα αναφερθούν εκτενώς παρακάτω.^[3]

1.1 Σύνθεση νιτροολεφινών με την αντίδραση Henry.

Όπως αναφέρθηκε, κατά τα χρόνια οι νιτροολεφίνες συντίθενται μέσω της αντίδρασης Henry. Ένα νιτροαλκάνιο, μία αλδεΐδη/κετόνη και μία βάση, συμμετέχουν σε αυτή την κλασικού αλδολικού-τύπου αντίδραση, για τον σχηματισμό β-νιτροαλκοολών, που στην συνέχεια μπορούν να μετατραπούν σε νιτροολεφίνες, μέσω αφυδάτωσης.

Το πρώτο βήμα της αντίδρασης περιλαμβάνει την αποπρωτονίωση του α-άνθρακα του νιτροαλκαλίου από την βάση, και τον σχηματισμό του αντίστοιχου ενδιάμεσου ανιόντος που σταθεροποιείται μέσω δομών συντονισμού. Έπειτα, λαμβάνει χώρα μία πυρηνόφιλη προσθήκη του ενδιάμεσου αυτού με την καρβονυλική ένωση, οδηγώντας στον σχηματισμό β-νίτρο-αλκοξειδίων, τα οποία τελικά πρωτονιώνονται

αποδίδοντας τις β-νιτροαλκοόλες και έπειτα μπορούν να μετατραπούν, μέσω αφυδάτωσης, σε νιτροολεφίνες. Αξίζει επίσης να αναφερθεί ότι όλα τα στάδια της αντίδρασης είναι αντιστρεπτά.^[3]



Εικόνα 1: A) Μηχανισμός της αντίδρασης Henry, B) Μετατροπή β-νιτροαλκοόλης σε νιτροολεφίνη μέσω αφυδάτωσης

Παρόλα αυτά η αντίδραση αυτή φέρει κάποιους περιορισμούς, όπως η απόδοση μείγματος στερεοϊσομερών (E/Z), η αδυναμία χρήσης της για τον σχηματισμό εσωτερικών νιτροολεφινών, η αργή αντίδραση των παρεμποδισμένων υποστρωμάτων κετονών, η αντιστρεπτότητά της (retro-Henry) και ο συχνός σχηματισμός παραπροϊόντων.^[3] Για τον λόγο αυτό και με βάση το γεγονός ότι θα ήταν πιο εύχρηστη μία συνθετική πορεία απευθείας νίτρωσης των ολεφινών, ήδη παρατηρείται στην βιβλιογραφία ένας ικανοποιητικός αριθμός δημοσιεύσεων, που αφορούν αυτή την στρατηγική.

1.2 Αντιδράσεις σύνθεσης νιτροολεφινών με απευθείας νίτρωση ολεφινών

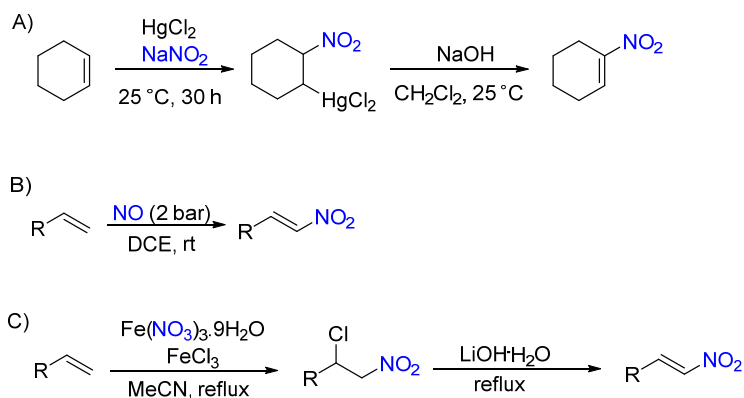
Εφόσον οι ολεφίνες είναι ενώσεις με ευρεία διαθεσιμότητα, οικονομικές και εύκολα προσβάσιμες, θα ήταν ιδανικό η σύνθεση των νιτροολεφινών να πραγματοποιείται με απευθείας νίτρωση των ολεφινών. Στην βιβλιογραφία υπάρχουν κάποιες προτάσεις αντιδράσεων με απευθείας νίτρωση ολεφινών, που χρησιμοποιούν διάφορες μεθόδους νίτρωσης, όπως $HgCl_2/NaNO_2$ και $NaOH$, αέριου NO , $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O/FeCl_3$ και $LiOH \cdot H_2O$.^[1]

Πιο αναλυτικά, η πρώτη μεθοδολογία τέτοιων αντιδράσεων, προτάθηκε από την ερευνητική ομάδα του Corey, κατά την οποία παρουσιάζεται η νίτρωση συζευγμένων κυκλικών και άκυκλων ολεφινών με την χρήση $HgCl_2$ και $NaNO_2$. Αρχικά σχηματίζεται ένα ενδιάμεσο νιτροαργύρου, το οποίο στην συνέχεια κατεργάζεται με βάση $NaOH$ προς απόδοση της νιτροολεφίνης. Κάποια από τα μειονεκτήματα αυτής της μεθόδου, συμπεριλαμβάνουν την μη ικανοποιητική διάσπαση των ολεφινών στο πρώτο στάδιο (αδρανείς

και αδιάλυτες σε υδατικό διάλυμα), με αποτέλεσμα να μην παράγονται οι επιθυμητές ολεφίνες, καθώς και οι συνθήκες της αντίδρασης που φέρουν περιθώριο βελτίωσης.^[4]

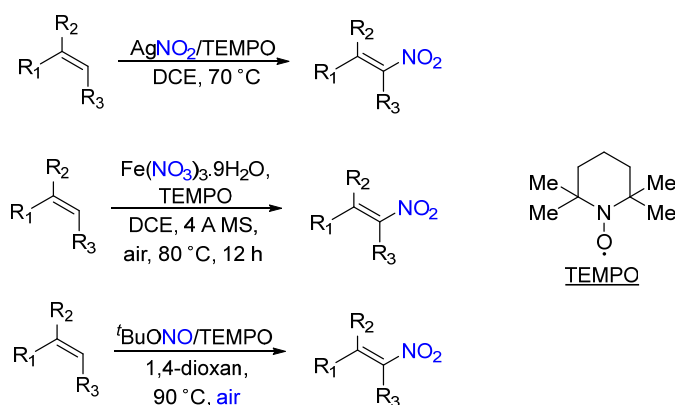
Ακολούθως, η προτεινόμενη μεθοδολογία της ερευνητικής ομάδας του Prof. Matthias Beller, αναφέρεται στη νίτρωση αρωματικών ολεφινών, αλλυλικών ενώσεων και παραγόντων ακρυλικού οξέος, με την χρήση αερίου μονοξειδίου του αζώτου (NO) σε πίεση 2 bar και θερμοκρασία δωματίου. Ο προτεινόμενος μηχανισμός αναφέρει την δημιουργία ριζών διοξειδίου του αζώτου (NO₂) παρουσία οξυγόνου, η αντίδραση των οποίων με τις ολεφίνες, οδηγούν στις επιθυμητές νιτροολεφίνες. Ο μηχανισμός μέσω ριζών NO₂, φαίνεται γενικά να κυριαρχεί στις αντιδράσεις απευθείας νίτρωσης των ολεφινών, όπως θα διαπιστωθεί και παρακάτω. Όσον αφορά στους περιορισμούς της μεθόδου του Prof. Matthias Beller, η χρήση του αερίου NO δεν αποτελεί και την πιο εύχρηστη λύση, καθώς η καθημερινή χρήση ενός αερίου σε ένα ερευνητικό εργαστήριο μπορεί να αποτελέσει πρόκληση και επιπλέον κατά την αντίδραση σχηματίζεται μείγμα ισομερών *E/Z* των νιτροολεφινών, που δεν είναι επιθυμητό.^[5]

Έπειτα η ερευνητική ομάδα του Taniguchi, ανέπτυξε μία μέθοδο απευθείας νίτρωσης ολεφινών μέσω ενός ενδιάμεσου αλογόνο-νιτρικού, με την χρήση νιτρικού σιδήρου. Σε αυτή την αντίδραση παρατηρείται πάλι μηχανισμός μέσω δημιουργίας ριζών NO₂, που παράγονται από την θερμική αποσύνθεση του ενναένδρου νιτρικού σιδήρου (III) (Fe(NO₃)₃·9H₂O), οι οποίες παγιδεύονται από το άτομο του αλογόνου του FeCl₃. Έπειτα, το ενδιάμεσο αλογόνο-νιτρικό κατεργάζεται με LiOH·H₂O αποδίδοντας νιτροολεφίνες μέσω αφυδραλογόνωσης. Βέβαια παρά τις καλές αποδόσεις, την χρήση μη τοξικών, οικονομικών αντιδραστηρίων και τις ικανοποιητικές συνθήκες αντίδρασης, οι συγγραφείς δεν μελέτησαν την αντίδραση περαιτέρω.^[6]



Εικόνα 2: Αντιδράσεις απευθείας νίτρωσης ολεφινών. A) Η αντίδραση Corey. Περιορισμοί: Τοξικό αντιδραστήριο HgCl₂ και μεγάλη διάρκεια αντίδρασης. B) Αντίδραση Prof. Matthias Beller. Περιορισμοί: Χρήση αερίου NO και μείγμα *E/Z*. C) Αντίδραση Taniguchi. Περιορισμοί: μη εκτενής μελέτη της αντίδρασης

Στην πιο πρόσφατη δημοσίευση, εκείνη του Prof. Dr. Debabrata Maiti και της ομάδας του, πραγματοποιείται επιτυχώς η απευθείας σύνθεση των νιτροολεφινών από ολεφίνες με την χρήση νιτρώδους αργύρου (AgNO_2) και 2,2,6,6-τετραμεθυλοπιπεριδίνη-1-οξυλίου (TEMPO), σε μία αντίδραση που καλύπτει ένα ευρύ φάσμα υποστρωμάτων και αποδίδει προϊόντα αποκλειστικά *E*-νιτροολεφινών.^[7] Για ακόμα μια φορά παρουσιάζεται ένα μηχανισμός μέσω δημιουργίας ριζών NO_2 . Σε αυτήν την αντίδραση για την αποφυγή του ακριβού αντιδραστήριου AgNO_2 , προτείνεται και η χρήση $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ που φαίνεται να δρα με τον ίδιο μηχανισμό μέσω ριζών NO_2 ^[8] και επιπλέον για την αποφυγή χρήσης μετάλλου μπορεί να χρησιμοποιηθεί *tert*-βουτυλνιτρώδες (tBuONO) και TEMPO υπό συνθήκες αέρα.^[9]



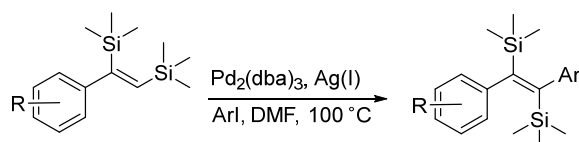
Εικόνα 3: Αντίδραση απευθείας νίτρωσης ολεφινών, προτεινόμενη από τον Prof. Dr. Debabrata Maiti και την ομάδα του.

ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

2. Σύνθεση νιτροολεφινών από κατεργασία σιλυλοαλκενίων με νιτρικά άλατα

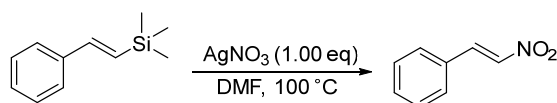
Λαμβάνοντας υπόψη τις προηγούμενες μεθοδολογίες για την σύνθεση των νιτροολεφινών, και εστιάζοντας στα σημεία που εμφανίζονται περιορισμοί ή που μπορούν να γίνουν βελτιώσεις, η ερευνητική μας ομάδα οδηγήθηκε στην μελέτη και ανάπτυξη μίας νέας μεθόδου απευθείας νίτρωσης σιλυλοολεφινών σε νιτροολεφίνες.

Πιο συγκεκριμένα, η ερευνητική μας ομάδα, σε μία πρόσφατη δημοσίευση, περιέγραψε μια στερεοεκλεκτική αντίδραση διασταυρούμενης σύζευξης Mizoroki-Heck μεταξύ *cis*-1,2-δισιλυλοαρυλοαιθυλενίων και αρυλοαλογονιδίων, καταλυόμενη από νανοσωματίδια Pd ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{Ag}(\text{I})$).^[14]



Εικόνα 4: Αντίδραση διασταυρούμενης σύζευξης Mizoroki-Heck μεταξύ *cis*-1,2-δισιλυλοαρυλοαιθυλενίων και αρυλοαλογονιδίων, καταλυόμενη από νανοσωματίδια Pd ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3/\text{Ag}(\text{I})$).

Στα πλαίσια προκαταρκτικών μελετών σχετικά με τη συμπεριφορά των συγγενικών υποστρωμάτων *trans*-τριμέθυλο(στυρυλο)σιλανίων υπό τις συνθήκες της παραπάνω αντίδρασης, παρατηρήθηκε ότι στην περίπτωση που χρησιμοποιείται το άλας AgNO_3 ως πηγή αργύρου, τότε πραγματοποιείται νίτρωση της σιλυλοολεφίνης. Στον μετασχηματισμό αυτό δεν συμμετέχει το Pd, ενώ το άρυλο-αλογονίδιο παραμένει ανέπαφο. Συγκεκριμένα, η κατεργασία του υποστρώματος *trans*-1-φαινυλο-2-τριμεθυλοσιλυλαιθυλενίου με 1.00 eq AgNO_3 , σε διαλύτη DMF και στους 100 °C οδήγησε αποκλειστικά στο σχηματισμό της *trans*-β-νιτροολεφίνης.



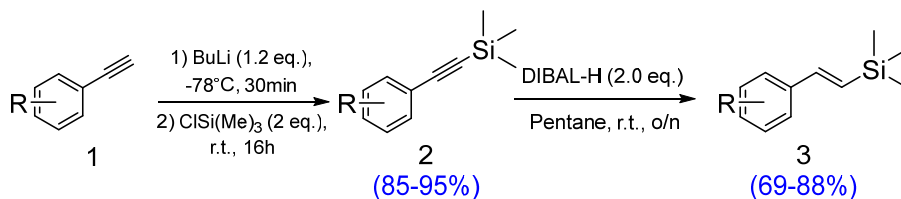
Εικόνα 5: Κατεργασία *trans*-τριμέθυλο(στυρυλο)σιλανίου με 1.00 eq AgNO_3 , σε διαλύτη DMF, στους 100 °C προς σχηματισμό *trans*-νιτροολεφίνης.

Η ικανότητα του AgNO_3 να επιτυγχάνει νίτρωση της σιλυλοολεφίνης, με ταυτόχρονη αποβολή της σιλυλομάδας, κέντρισε το ενδιαφέρον της ερευνητικής μας ομάδας, δεδομένης της απλότητας του μετασχηματισμού και του καθοριστικού ρόλου που διαδραματίζει η σιλυλομάδα σε αυτόν. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, αναπτύχθηκε μια μέθοδος σύνθεσης *trans*-νιτροολεφινών από την αντίδραση

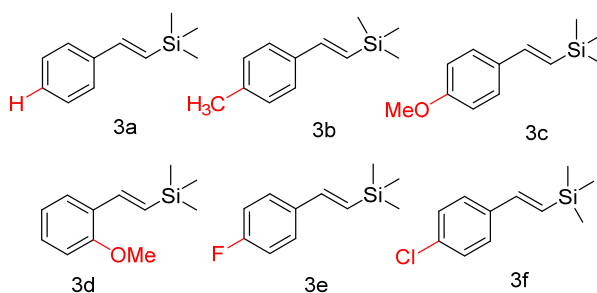
σιλλοαλκενίων με νιτρικά άλατα, η οποία φαίνεται να συμπληρώνει τις προαναφερόμενες στρατηγικές απευθείας νίτρωσης και να βασίζεται στην ευελιξία των σιλλοολεφινών να υπόκεινται τοποειδικές αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης υποκατάστασης.^{[15],[16],[17]} Τα αποτελέσματα που έχουν συλλεχθεί μέχρι στιγμής, παρατίθενται αναλυτικά παρακάτω.

2.1 Σύνθεση υποστρωμάτων

Με σκοπό την μελέτη της αντίδρασης σιλλοαλκενίων με νιτρικά άλατα προς απόδοση νιτροολεφινών, αρχικά συντίθενται υποστρώματα *trans*-1-αρυλο-2-τριμεθυλοσιλλοαιθυλενίων (3), μέσω της συνθετικής πορείας δύο σταδίων που φαίνεται στην εικόνα 6. Αρχικά, ένα αρυλοακετυλένιο (1) υποβάλλεται σε κατεργασία με *n*-BuLi και έπειτα χλωροτριμεθυλοσιλάνιο, προς απόδοση ενός 1-αρυλο-2-τριμεθυλοσιλλακετυλενίου (2). Ακολουθεί, η αναγωγή του τριπλού δεσμού του με επίδραση του DIBAL-H, δίνοντας τα επιθυμητά 1-αρυλο-2-τριμεθυλοσιλλοαιθυλένια (3). Τα υποστρώματα που συντέθηκαν φέρουν υποκαταστάτες στην αρυλομάδα, που αποτελούν τόσο δότες, όσο και δέκτες ηλεκτρονιακής πυκνότητας.



Εικόνα 6: Η συνθετική πορεία της σύνθεσης των αρυλο-τριμεθυλοσιλλοαιθυλενίων

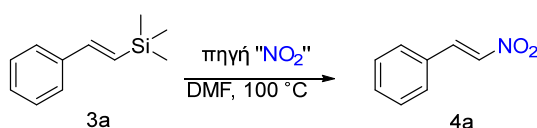


Εικόνα 7: Τα αρυλο-τριμεθυλοσιλλοαιθυλένια που συντέθηκαν.

Τα υποστρώματα αρυλο-τριμεθυλοσιλλοαιθυλένια που συντέθηκαν υποβλήθηκαν σε κατεργασία με νιτρικά άλατα, προκειμένου να ελεγχθεί η ικανότητά τους να μετασχηματιστούν σε νιτροολεφίνες. Στις μελέτες που πραγματοποιήθηκαν, χρησιμοποιήθηκαν αρκετές πηγές νιτρικών, διάφοροι διαλύτες, ένα εύρος θερμοκρασιών καθώς και ατμόσφαιρα αέρα και αργού (Ar).

2.2. Βελτιστοποίηση της αντίδρασης

Όπως προαναφέρθηκε, κατά την κατεργασία του υποστρώματος *trans*-1-φαίνυλο-2-τριμεθυλοσιλολαιθυλενίου (3a) με AgNO_3 σχηματίζεται κατά τόπο- και στερεοειδικό τρόπο το *trans*-β-νιτροστυρένιο. Προκειμένου να ελεγχθεί εάν κάποιο άλλο νιτρικό άλας θα μπορούσε να αποτελέσει πιο αποτελεσματικό νιτρωτικό μέσο στην υπό μελέτη αντίδραση, το υπόστρωμα 3a υποβλήθηκε σε κατεργασία με διάφορα νιτρικά άλατα, σε διαλύτη DMF και στους 100 °C. Συγκεκριμένα, μελετήθηκαν τα αντιδραστήρια AgNO_3 , KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ και μέσω της ανάλυσης δειγμάτων στο GC-MS λήφθηκαν τα αποτελέσματα του πίνακα 1.



Πηγή "NO ₂ " ^(a)	% Μετασηματισμός ^(b)	Χρόνος ^(b)
AgNO_3	100	19 h
KNO_3	-	-
NaNO_3	-	-
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-	-
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	100	<5 min
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ^(c)	100	<5 min

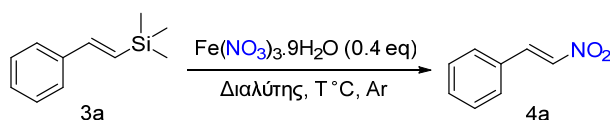
Πίνακας 1: Αποτελέσματα μελετών αντίδρασης απευθείας νίτρωσης με διάφορες πηγές νιτρικών, σε διαλύτη DMF και θερμοκρασία 100 °C. ^(a) χρήση 1 ισοδύναμο, εκτός και αν σημειώνεται διαφορά, ^(b) Προσδιορισμός μέσω GC-MS, ^(c) 0.4 ισοδύναμο (1 ισοδύναμο NO_3^-).

Όπως φαίνεται στον πίνακα, ενώ με το AgNO_3 επιτυγχάνεται πλήρης μετασηματισμός στις 19 h, τα νιτρικά άλατα KNO_3 , NaNO_3 και $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ αδυνατούν να δώσουν οποιοδήποτε ποσοστό μετατροπής. Αντίθετα, με το $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ παρατηρείται ολοκλήρωση της αντίδρασης εντός 5 λεπτών, τόσο κατά την χρήση ενός ισοδύναμου αντιδραστήριου, όσο και κατά την χρήση 1 eq νιτρικών (0.4 eq $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Φαίνεται επομένως, ότι το $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ αποτελεί το βέλτιστο νιτρικό άλας για την αντίδραση νίτρωσης σιλολαιθυλενίων, λαμβάνοντας υπόψη τον μικρό χρόνο αντίδρασης και το χαμηλό κόστος του αντιδραστήριου.

Αξίζει να σημειωθεί μια παρατήρηση που έγινε κατά την διάρκεια αυτών των δοκιμών, που αφορά τις ατμοσφαιρικές συνθήκες της αντίδρασης. Με την περαίωση της αντίδρασης σε αέρα, παρατηρήθηκε μέσω του GC-MS, παραγωγή μικρής ποσότητας βενζαλδεϋδης. Ο σχηματισμός του ανεπιθύμητου αυτού παραπροϊόντος μπορεί να αποφευχθεί πλήρως, με την διεξαγωγή της αντίδρασης υπό ατμόσφαιρα αργού.

Επιπλέον, παρατηρείται ότι η χρήση του στυρενίου ως υποστρώμα, δεν οδηγεί σε σχηματισμό προϊόντος, επιβεβαιώνοντας τον καθοριστικό ρόλο που διαδραματίζει η σιλυλομάδα στην αντίδραση.

Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας το οικονομικό αντιδραστήριο $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ελέγχεται η επίδραση του διαλύτη και της θερμοκρασίας στον μετασχηματισμό.



Διαλύτης	Θερμοκρασία (°C)	% Μετασχηματισμός	Χρόνος
DMF	100	100	<5 min
THF	60	~3	25 h
MeCN	80	100	<5 min
MeCN	50	100	3 h
MeCN	r.t.	16	19 h

Πίνακας 2: Αποτελέσματα μελετών αντίδρασης απευθείας νίτρωσης με πηγή νιτρικών $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, σε διαφορετικούς διαλύτες και θερμοκρασίες.

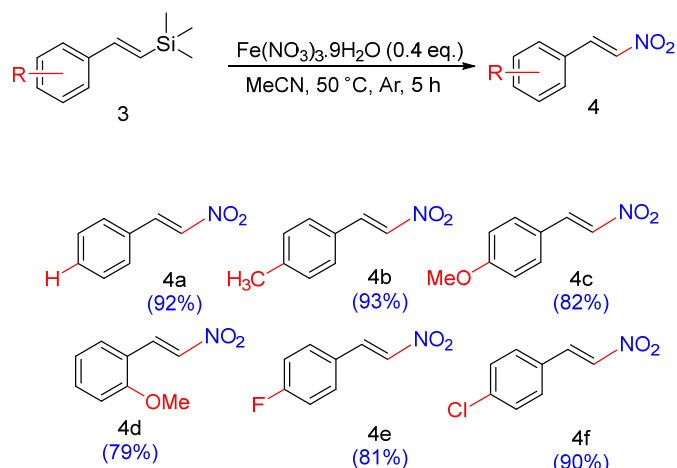
Όπως φαίνεται στον πίνακα 2, αντίδραση δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί σε διαλύτη THF, στους 60 °C, ενώ τόσο στην περίπτωση του DMF στους 100 °C και του MeCN στους 80 °C η αντίδραση ολοκληρώνεται εξαιρετικά γρήγορα, μέσα σε 5 λεπτά.

Μεταξύ των διαλυτών DMF και MeCN, επιλέγεται το ακετονιτρίλιο ως λιγότερο τοξικός και οικολογικότερος.^[18] Επισημαίνεται ότι στην περίπτωση του διαλύτη MeCN, η αντίδραση ολοκληρώνεται σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα (3h) σε θερμοκρασία 50 °C, επιτρέποντας την πραγματοποίηση της αντίδρασης σε αρκετά ήπιες συνθήκες. Ωστόσο, σε θερμοκρασία δωματίου (r.t.) παρατηρείται χαμηλό ποσοστό μετατροπής, 16% στις 19 h.

Συνεπώς, για την μελέτη της νίτρωσης περισσότερων υποστρωμάτων *trans*-1-αρυλο-2-τριμεθυλοσιλυλοαιθυλενίων και των ορίων της αντίδρασης, χρησιμοποιήθηκαν οι βέλτιστες συνθήκες 0.4 eq $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, σε διαλύτη MeCN, σε θερμοκρασία 50 °C, υπό ατμόσφαιρα Ar, προς απόδοση αποκλειστικά *trans*-β-νιτροολεφινών.

2.3 Σύνθεση νιτροολεφινών από σιλυλοαλκένια

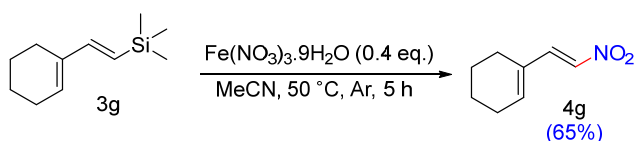
Έχοντας πλέον προσδιορίσει τις βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης, μία σειρά ηλεκτρονιακά πλούσιων και φτωχών 1-άρυλο-2-τριμεθυλοσιλυλοαιθυλενίων υποβλήθηκε σε νίτρωση, χρησιμοποιώντας 0.4 eq $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, διαλύτη ακετονιτρίλιο, θερμοκρασία 50 °C, υπό ατμόσφαιρα Ar.



Εικόνα 8: Τα υποστρώματα που κατεργάστηκαν υπό τις συνθήκες της αντίδρασης και τα προϊόντα *trans*-νιτροολεφινών που σχηματίστηκαν.

Όλα τα υποστρώματα, ανεξαρτήτως της υποκατάστασής τους, αντιδρούν ποσοτικά εντός 5 h, δίνοντας στερεοειδικά τα αντίστοιχα *trans*- β -νιτροοστευρένια. Τα προϊόντα αυτά απομονώθηκαν ως κρυσταλλικά στερεά κίτρινου χρώματος με αποδόσεις που κυμαίνονται από 79 έως 93%. Επίσης, ο μετασχηματισμός φαίνεται να μην επηρεάζεται από ενδεχόμενες στερεοχημικές παρεμποδίσεις που σχετίζονται με το υπόστρωμα, όπως φαίνεται στην περίπτωση του υποστρώματος 4d.

Για την μελέτη των ορίων της αντίδρασης και τυχόν περιορισμών της, συντέθηκαν επίσης μη αρωματικά σιλυλοαλκένια. Συγκεκριμένα, συντέθηκε το υπόστρωμα *trans*-1-(1-κυκλοεξένυλο)-2-τριμεθυλοσιλυλοαιθυλένιο, 3g, ακολουθώντας την συνθετική πορεία που περιεγράφηκε στην εικόνα 6, ξεκινώντας από το κατάλληλο ακετυλένιο (1-αιθυνοκυκλοεξένιο). Το υπόστρωμα αυτό υποβλήθηκε σε νίτρωση σύμφωνα με την μεθοδολογία που αναπτύχθηκε παραπάνω, οδηγώντας επιτυχώς, ποσοτικά και στερεοειδικά στην επιθυμητή *trans*- β -νιτροολεφίνη (4g).



Εικόνα 9: Κατεργασία *trans*-1-(1-κυκλοεξένυλο)-2-τριμεθυλοσιλυλοαιθυλένιο υπό τις συνθήκες της αντίδρασης.

Τέλος, συντέθηκε το «πλήρως» αλειφατικό υπόστρωμα τριμέθυλο(1-επένυλο)σιλάνιο, 3j, ωστόσο οι πρώτες προσπάθειες νίτρωσής του υπό τις συνθήκες της αντίδρασης κρίθηκαν ανεπιτυχής. Η δυνατότητα εφαρμογής της μεθοδολογίας που αναπτύχθηκε για την νίτρωση αλειφατικών σιλυλοαλκενίων, εξακολουθεί να βρίσκεται υπό μελέτη.

2.4 Συμπεράσματα

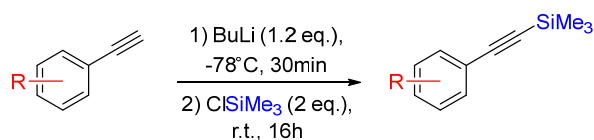
Η απευθείας νίτρωση των σιλλολεφινών, μέσω κατεργασίας με $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, σε διαλύτη MeCN, στους 50°C και σε ατμόσφαιρα Ar , φαίνεται να φέρει ιδιαίτερο ενδιαφέρον προς περαιτέρω μελέτη. Η χρήση του φθηνού και άμεσα διαθέσιμου αντιδραστηρίου $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ο αποκλειστικός σχηματισμός trans-νιτρολεφινών, οι ικανοποιητικές αποδόσεις και ο μηδενικός σχηματισμός παραπροϊόντων, κάνουν αυτή την απλή και άμεση μέθοδο πολλά υποσχόμενη. Επιπλέον, παρατηρείται ότι αρωματικά υποστρώματα μπορούν να νιτρωθούν επιτυχώς, ανεξαρτήτως του ηλεκτρονιοελκτικού-δοτικού χαρακτήρα των υποκαταστατών τους, ενώ αλειφατικά υποστρώματα βρίσκονται υπό μελέτη. Τέλος, με την κατανόηση και αποσαφήνιση του μηχανισμού, η αντίδραση αυτή αναμένεται να αποτελέσει μία εύχρηστη προσθήκη στην σύνθεση των νιτρολεφινών.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Όργανα και πειραματικές τεχνικές

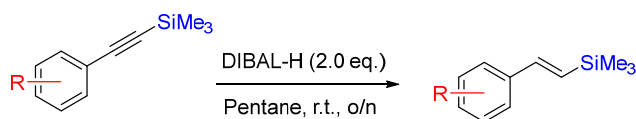
Για την λήψη των φασμάτων ^1H , ^{13}C , χρησιμοποιείται φασματόμετρο 500 MHz AMX της Bruker και γίνεται χρήση της κορυφής δευτεριωμένου διαλύτη χλωροφορμίου-d1 (CDCl_3), ως σήμα αναφοράς. Συσκευή αέριας χρωματογραφίας τύπου Shimadzu Nexis GC-2030, εφοδιασμένη με τριχοειδή στήλη MEGA-5 HT ($30 \times 0.25\text{mm}$ διάμετρος $\times 0.25$ μm πάχος) και συζευγμένη με ανιχνευτή μάζας Shimadzu GCMS-QP2020NX, χρησιμοποιείται για την λήψη φασμάτων μάζας. Οι αντιδράσεις ελέγχονται μέσω αέριας χρωματογραφίας GC-MS, σε συνδυασμό με φασματοσκοπία ^1H NMR, μέσα από την αντίδραση (in situ). Ο καθαρισμός των ενώσεων επιτυγχάνεται μέσω χρωματογραφίας στήλης μέτριας πίεσης, με πληρωτικό υλικό SiO_2 (silica gel 60 SDS, 230-400 mesh ASTM). Για την ξήρανση των οργανικών εκχυλισμάτων, χρησιμοποιείται άνυδρο MgSO_4 , και η απόσταξη των διαλυτών επιτυγχάνεται μέσω περιστροφικού αποστακτήρα αντλίας μεμβράνης (rotaryevaporator). Για την ξήρανση του THF και Et_2O γίνεται απόσταξη παρουσία Na υπό αδρανή ατμόσφαιρα και παρουσία βενζοφαινόνης ως δείκτη. Όλα τα αντιδραστήρια προμηθεύονται από τις εταιρίες Aldrich, Alfa Aesar, Merck και TCI-Chemicals, των οποίων οι καθαρότητα ελέγχεται πριν την χρήση τους, μέσω φασματοσκοπίας ^1H -NMR.

3.2 Γενική μεθοδολογία σύνθεσης 1-άρυλο-2-τριμεθυλοσιλυλακετυλενίων



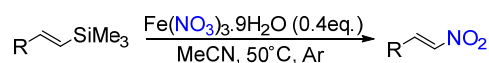
Πραγματοποιείται προσθήκη ενός αρυλοακετυλενίου (200 μL , 1.0 ισοδύναμο) και ξηρού THF (0.5 M), σε προξηραμένη σφαιρική φιάλη, υπό ατμόσφαιρα αργού. Στην συνέχεια πραγματοποιείται στάγδην προσθήκη του n-BuLi (1.6 M σε εξάνιο, 1.2 ισοδύναμο) υπό θερμοκρασία -78°C και η αντίδραση αφήνεται υπό ανάδευση για 30 λεπτά. Ακολουθεί η προσθήκη του χλωροτριμεθυλοσιλανίου (2.0 ισοδύναμο) και συνεχίζεται ανάδευση του μείγματος για ακόμα 30 λεπτά στην προαναφερόμενη θερμοκρασία, και έπειτα σε θερμοκρασία δωματίου για 1.5 ώρα. Εφόσον η αντίδραση έχει ολοκληρωθεί, προστίθεται μικρή ποσότητα κορεσμένου διαλύματος NH_4Cl (υδατικό, κορ.), γίνεται διαχωρισμός της οργανικής φάσης και εκχυλίσσεις της υδατικής φάσης με Et_2O (3×10 mL). Οι οργανικές φάσεις των εκχυλίσεων ενώνονται, ξηραίνονται με MgSO_4 και ακολουθεί η απομάκρυνση των διαλυτών με συμπύκνωση υπό κενό. Η απομόνωση των 1-άρυλο-2-τριμεθυλοσιλυλακετυλενίων επιτυγχάνεται μέσω χρωματογραφικού διαχωρισμού. Τα αναλυτικά δεδομένα είναι σε συμφωνία με την βιβλιογραφία [12].

3.3 Γενική μεθοδολογία σύνθεσης trans-1-άρυλο-2-τριμεθυλοσιλλαιθυλενίων



Πραγματοποιείται προσθήκη ενός 1-άρυλο-2-τριμεθυλοσιλλακετυλένιο (250 μ l, 1.0 ισοδύναμο) και πεντάνιο (0.5 M), σε προξηραμένη σφαιρική φιάλη, υπό ατμόσφαιρα αργού και ακολουθεί ψύξη με παγόλουτρο στους 0 °C. Στην συνέχεια πραγματοποιείται στάγδην προσθήκη του DIBAL-H (1.0 M σε τολουόλιο, 2.0 ισοδύναμο) και η αντίδραση αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου όλη την νύχτα. Η αντίδραση έπειτα εξουδετερώνεται με την προσθήκη H₂SO₄ (5%, υδατ.) υπό παγόλουτρο σε θερμοκρασία 0 °C και φιλτράρεται από Celite. Ακολουθεί διαχωρισμός της οργανικής φάσης, εκχυλίσεις της υδατικής φάσης με Et₂O (3 \times 10 mL), συνένωση των οργανικών φάσεων, ξήρανσή τους με MgSO₄ και απομάκρυνση των διαλυτών με συμπίκνωση υπό κενό. Τέλος, πραγματοποιείται καθαρισμός μέσω χρωματογραφίας στήλης (SiO₂, εξάνιο) και συλλέγονται τα trans-1-άρυλο-2-τριμεθυλοσιλλαιθυλενία. Τα αναλυτικά δεδομένα είναι σε συμφωνία με την βιβλιογραφία [12].

3.4 Γενική μέθοδος σύνθεσης νιτροολεφινών από σιλλοαλκένια

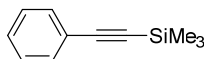


Ένα σιλλοαλκένιο (0.2 mmol, 1.0 ισοδύναμο), διαλύτης ακετονιτρίλιο και Fe(NO₃)₃.9H₂O (0.4 ισοδύναμο) προστίθενται σε αυτόκλειστο και ακολουθεί απαέρωση με αργό (Ar) για περίπου 15 λεπτά. Η αντίδραση, στην συνέχεια, τοποθετείται σε ελαιόλουτρο στους 50 °C, αφήνεται υπό ανάδευση και η ολοκλήρωσή της ελέγχεται μέσω GC-MS. Έπειτα από το πέρας της αντίδρασης, το μείγμα αφήνεται να φτάσει σε θερμοκρασία δωματίου και ακολουθεί φιλτράρισμα από Celite, χρησιμοποιώντας ως διαλύτη οξικό αιθυλεστέρα. Ο καθαρισμός των τελικών προϊόντων νιτροολεφινών επιτυγχάνεται μέσω χρωματογραφίας στήλης (SiO₂, πετρελαϊκό αιθέρα).

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ 1-ΑΡΥΛΟ-2-ΤΡΙΜΕΘΥΛΟΣΙΛΥΛΟ ΑΚΕΤΥΛΕΝΙΩΝ

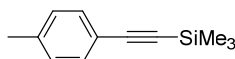
Trimethyl(phenylethynyl)silane (2a)



2a

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 7.49–7.45 (m, 2H), 7.33–7.27 (m, 3H), 0.26 (s, 9H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): 131.9, 128.5, 128.2, 123.1, 105.1, 94.1, 0.0.

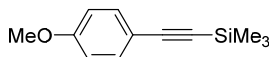
Trimethyl(4-tolyethynyl)silane (2b)



2b

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 7.36 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.10 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 2.34 (s, 3H), 0.25 (s, 9H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): 138.6, 131.8, 128.9, 120.0, 105.3, 93.2, 21.5, 0.0.

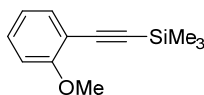
((4-methoxyphenyl)ethynyl)trimethylsilane (2c)



2c

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 7.42–7.38 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.83–6.8 (d, $J = 8.9$, 2H), 3.80 (s, 3H), 0.24 (s, 9H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): 159.5, 143.0, 131.4, 127.6, 126.7, 113.9, 55.3, -1.2.

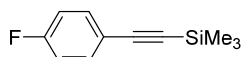
((2-methoxyphenyl)ethynyl)trimethylsilane (2d)



2d

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 7.45–7.42 (m, 1H), 7.3–7.26 (m, 1H), 6.90–6.86 (m, 1H), 86–6.84 (m, 1H), 3.88 (s, 3H), 0.27 (s, 9H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): 160.3 134.2, 130.0, 120.3, 112.3, 110.6, 101.2, 98.4, 55.8, 0.1.

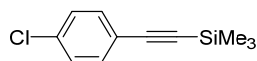
((4-fluorophenyl)ethynyl)trimethylsilane (2e)



2e

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 7.47–7.41 (m, 2H), 7.02–6.95 (m, 2H), 0.25 (s, 9H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): 163.6, 161.6 (d, $J_{\text{C-F}} = 249.7$ Hz), 133.9, 133.8 (d, $J_{\text{C-F}} = 8.8$ Hz), 119.3–119.2 (d, $J_{\text{C-F}} = 3.5$ Hz), 115.6–115.4 (d, $J_{\text{C-F}} = 22.1$ Hz), 103.9, 93.8, -0.1.

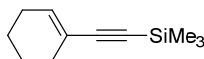
((4-chlorophenyl)ethynyl)trimethylsilane (2f)



2f

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 7.41-7.37 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.29-7.26 (d, $J = 8.7$, 2H), 0.25 (s, 9H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): 134.5, 133.2, 128.5, 121.6, 103.8, 95.3, 76.7, -0.1.

(cyclohex-1-en-1-ylethynyl)trimethylsilane (2g)

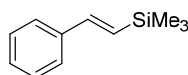


2g

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 6.20-6.15 (t, $J = 4.0$ Hz, 1H), 2.16-2.10 (m, 2H), 2.10-2.05 (m, 2H), 1.66-1.59 (m, 2H), 1.59-1.53 (m, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): 136.3, 120.7, 107.3, 90.8, 29.0, 25.6, 22.2, 21.4, 0.1.

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ 1-ΑΡΥΛΟ-2-ΤΡΙΜΕΘΥΛΟΣΙΛΥΛΟ ΑΙΘΥΛΕΝΙΩΝ

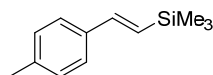
(E)-trimethyl(styryl)silane (3a)



3a

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 7.47 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.36 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.29 – 7.25 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 6.91 (d, $J = 19.1$ Hz, 1H), 6.51 (d, $J = 19.1$ Hz, 1H), 0.19 (s, 9H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): 143.6, 138.4, 129.5, 128.5, 127.9, 126.3, -1.3.

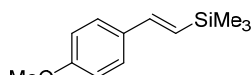
(E)-trimethyl(4-methylstyryl)silane (3b)



3b

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 7.34 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.14 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 6.85 (d, $J = 19.1$ Hz, 1H), 6.42 (d, $J = 19.1$ Hz, 1H), 2.35 (s, 3H), 0.16 (s, 9H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): 143.5, 137.8, 135.7, 129.2, 128.1, 126.3, 21.2, -1.2.

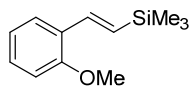
(E)-(4-methoxystyryl)trimethylsilane (3c)



3c

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 7.40-7.36 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 6.88-6.85 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 6.85-6.79 (d, $J = 19.1$ Hz, 1H), 6.34-6.28 (d, $J = 19.1$ Hz, 1H), 3.82 (s, 3H), 0.15 (s, 9H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): 159.5, 143.0, 131.4, 127.6, 126.7, 113.9, 55.3, -1.2.

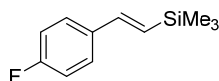
(E)-(2-methoxystyryl)trimethylsilane (3d)



3d

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 7.56-7.52 (m, 1H), 7.32-7.26 (d, $J = 19.3$ Hz, 1H), 7.25-7.21 (m, 1H), 6.96-6.91 (m, 1H), 6.88-6.85 (m, 1H), 6.48-6.43 (d, $J = 19.3$ Hz, 1H), 3.86 (s, 3H), 0.16 (s, 9H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): 156.6, 137.8, 129.9, 128.9, 127.5, 126.2, 120.6, 110.9, 55.8, -1.1.

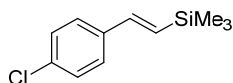
(E)-(4-fluorostyryl)trimethylsilane (3e)



3e

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 7.43-7.38 (m, 2H), 7.04-6.98 (m, 2H), 6.86-6.80 (d, $J = 19.1$ Hz), 6.41-6.36 (d, $J = 19.1$ Hz), 0.16 (s, 9H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): 163.5-161.6 (d, $J_{\text{C-F}} = 247.0$ Hz), 142.3, 134.60-134.58 (d, $J_{\text{C-F}} = 2.9$ Hz), 129.2, 127.9-127.8 (d, $J_{\text{C-F}} = 8.0$ Hz), 115.4-115.3 (d, $J_{\text{C-F}} = 21.9$ Hz), -1.3.

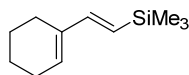
(E)-(4-chlorostyryl)trimethylsilane (3f)



3f

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 7.41-7.37 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.29-7.26 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 0.25 (s, 9H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): 134.5, 133.2, 128.5, 121.6, 103.8, 95.3, -0.1.

(E)-(2-(cyclohex-1-en-1-yl)vinyl)trimethylsilane (3g)

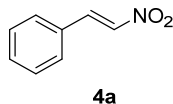


3g

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 6.56-6.49 (d, $J = 19.0$ Hz, 1H), 5.89-5.85 (t, $J = 3.9$ Hz, 1H), 5.73-5.67 (d, $J = 19.0$ Hz, 1H), 2.18-2.12 (m, 4H), 1.71-1.64 (m, 2H), 1.63-1.56 (m, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): 147.3, 137.3, 130.9, 124.4, 25.9, 24.0, 22.6, 22.5, -1.1.

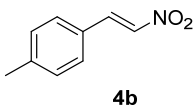
ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ 1-ΑΡΥΛΟ-2-NITΡΟ ΑΙΘΥΛΕΝΙΩΝ

(*E*)-β-Nitrostyrene (4a)



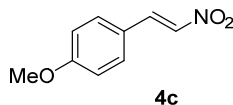
Yellow solid (27.4 mg, 92% yield), ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 8.05-7.99 (d, $J = 13.7$ Hz, 1H), 7.62-7.57 (d, $J = 13.7$ Hz, 1H), 7.57-7.53 (m, 2H), 7.53-7.48 (m, 1H), 7.48-7.42 (m, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): 139.1, 137.1, 132.1, 130.1, 129.4, 129.1.

(*E*)-1-methyl-4-(2-nitrovinyl)benzene (4b)



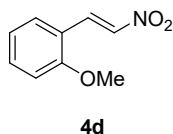
Yellow solid (30.4 mg, 93% yield), ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 8.02-7.96 (d, $J = 13.6$ Hz, 1H), 7.60-7.54 (d, $J = 13.6$ Hz, 1H), 7.47-7.42 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.28-7.24 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 2.42-2.40 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): 143.1, 139.2, 136.3, 130.1, 129.2, 127.3, 21.7.

(*E*)-1-methoxy-4-(2-nitrovinyl)benzene (4c)



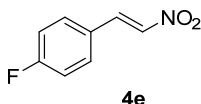
Yellow solid (29.4 mg, 82% yield), ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 8.01-7.95 (d, $J = 13.6$ Hz, 1H), 7.55-7.48 (m, 3H), 6.98-6.94 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 3.88-3.86 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): 162.9, 139.0, 135.0, 131.2, 122.6, 114.9, 55.5.

(*E*)-1-methoxy-2-(2-nitrovinyl)benzene (4d)



Yellow solid (28.3 mg, 79% yield), ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 8.19-8.11 (d, $J = 13.6$ Hz, 1H), 7.91-7.85 (d, $J = 13.6$ Hz, 1H), 7.49-7.43 (m, 2H), 7.05-7.00 (m, 1H), 7.00-6.95 (m, 1H), 3.97-3.94 (s, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): 159.5, 138.3, 135.5, 133.4, 132.5, 121.1, 1119.2, 111.3, 55.6.

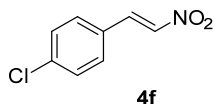
(*E*)-1-fluoro-4-(2-nitrovinyl)benzene (4e)



Yellow solid (27.1 mg, 81% yield), ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 8.01-7.95 (d, $J = 13.7$ Hz, 1H), 7.59-7.51 (m, 3H), 7.20-7.12 (m, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): 159.5, 138.3, 135.5, 133.4, 132.5, 121.1,

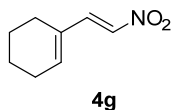
1119.2, 111.3, 55.6. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): 165.9-163.9 (d, $J_{\text{C-F}} = 254.7$ Hz), 137.8, 136.8, 131.3-131.2 (d, $J_{\text{C-F}} = 9.1$ Hz), 126.31-126.29 (d, $J_{\text{C-F}} = 3.3$ Hz), 116.9-116.7 (d, $J_{\text{C-F}} = 22.1$ Hz).

(E)-1-chloro-4-(2-nitrovinyl)benzene (4f)



Yellow solid (33.0 mg, 90% yield), ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 7.99-7.94 (d, $J = 13.7$ Hz, 1H), 7.58-7.54 (d, $J = 13.7$ Hz, 1H), 7.51-7.47 (m, 2H), 7.46-7.42 (m, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3): 138.3, 137.7, 137.4, 130.2, 129.8, 128.5.

(E)-1-(2-nitrovinyl)cyclohex-1-ene (4g)



Yellow solid (19.9 mg, 65% yield), ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): 7.61-7.56 (d, $J = 13.4$ Hz, 1H), 7.05-6.99 (d, $J = 13.4$ Hz, 1H), 6.46-6.42 (t, $J = 4.0$ Hz, 1H), 2.31-2.24 (m, 2H), 2.16-2.10 (m, 2H), 1.78-1.69 (m, 2H), 1.69-1.60 (m, 2H).

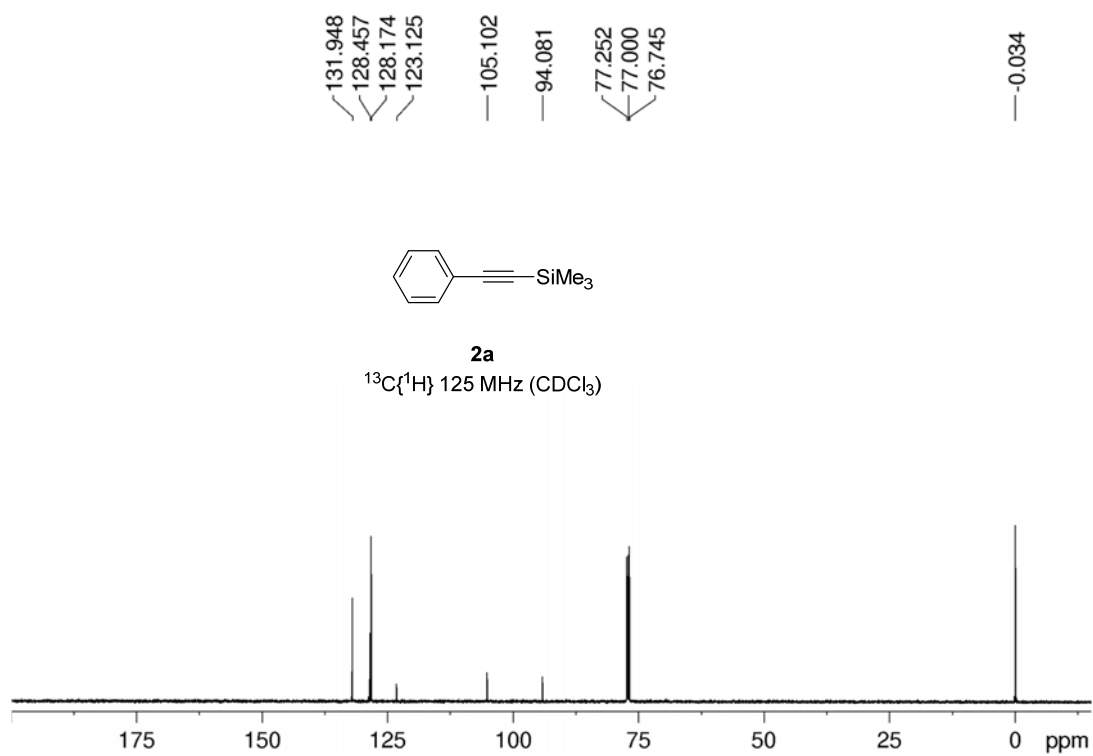
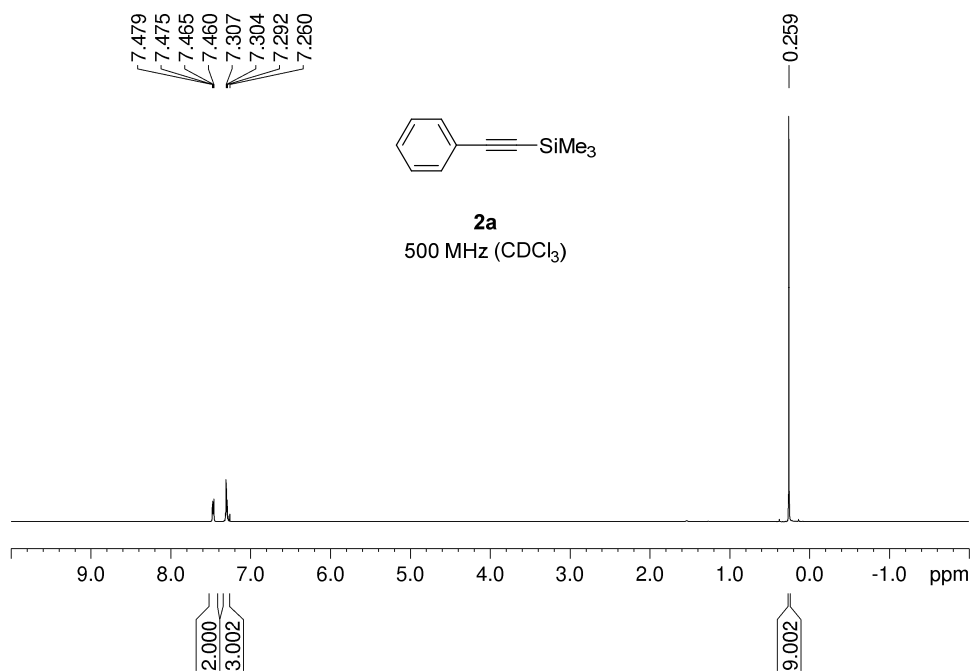
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

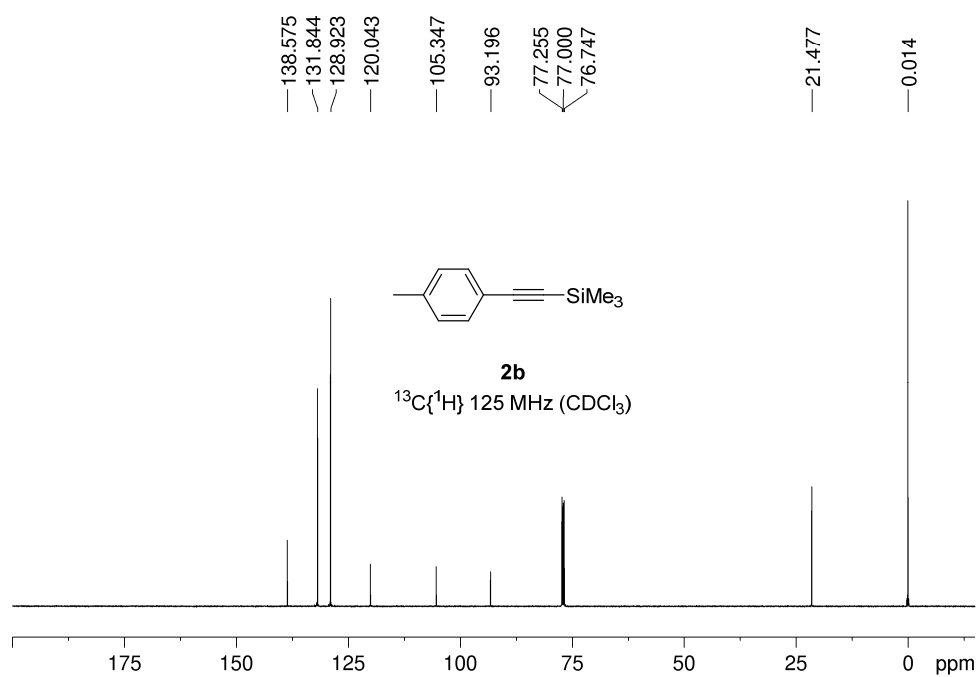
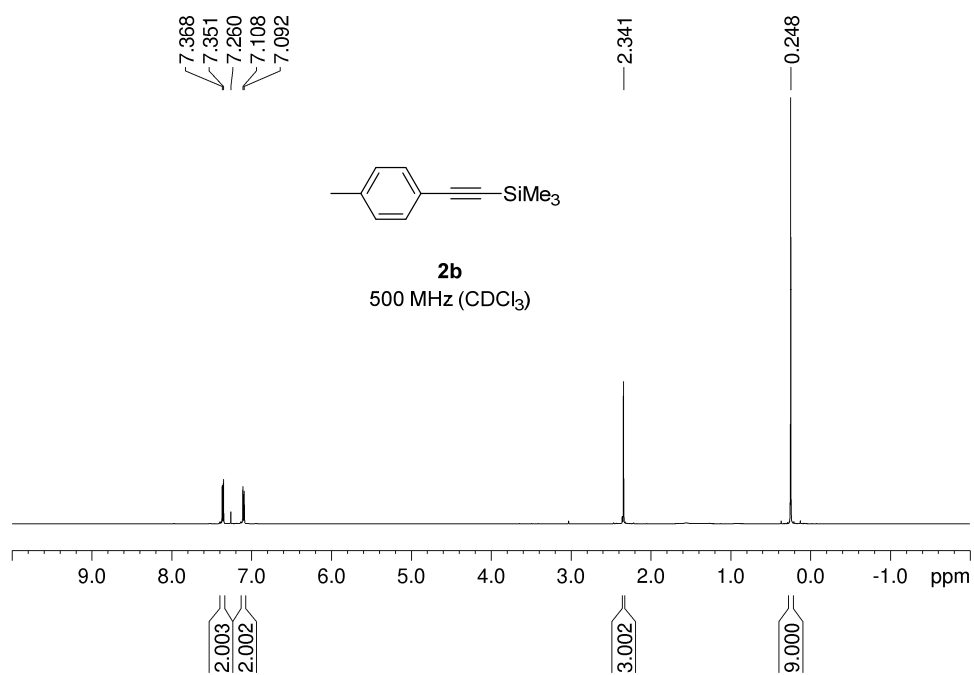
1. Paul, N., Maity, S., Panja, S., & Maiti, D. (2021). Recent advances in the nitration of olefins. *The Chemical Record*, 21(10), 2896–2908. <https://doi.org/10.1002/tcr.202100217>
2. Barrett, A. G. M., & Graboski, G. G. (1987). ChemInform Abstract: Conjugated Nitroalkenes: Versatile Intermediates in Organic Synthesis. *ChemInform*, 18(10). <https://doi.org/10.1002/chin.198710356>
3. László Kürti, & CzakóB. (2005). Strategic applications of named reactions in organic synthesis: background and detailed mechanisms. *Academic Press*. (p. 202-203)
4. Corey, E. J., & Estreicher, H. (1978). A new synthesis of conjugated nitro cyclo olefins, unusually versatile synthetic intermediates. *Journal of the American Chemical Society*, 100(19), 6294–6295. <https://doi.org/10.1021/ja00487a088>
5. Jovel, I., Saisuree Prateeptongkum, Ralf Jackstell, Vogl, N., Christoph Weckbecker, & Beller, M. (2008). A Selective and Practical Synthesis of Nitroolefins. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 350(16), 2493–2497. <https://doi.org/10.1002/adsc.200800509>
6. Taniguchi, T., Fujii, T., & Ishibashi, H. (2010). Iron-Mediated Radical Halo-Nitration of Alkenes. *Journal of Organic Chemistry*, 75(23), 8126–8132. <https://doi.org/10.1021/jo101769d>
7. Maity, S., Manna, S., Rana, S., Naveen, T., Mallick, A., & Maiti, D. (2013). Efficient and Stereoselective Nitration of Mono- and Disubstituted Olefins with AgNO₂ and TEMPO. *Journal of the American Chemical Society*, 135(9), 3355–3358. <https://doi.org/10.1021/ja311942e>
8. Togati Naveen, Soham Maity, Sharma, U., & Debabrata Maiti. (2013). A Predictably Selective Nitration of Olefin with Fe(NO₃)₃ and TEMPO. *Journal of Organic Chemistry*, 78(12), 5949–5954. <https://doi.org/10.1021/jo400598p>
9. Soham Maity, Togati Naveen, Sharma, U., & Debabrata Maiti. (2013). Stereoselective Nitration of Olefins with ^tBuONO and TEMPO: Direct Access to Nitroolefins under Metal-free Conditions. *Organic Letters*, 15(13), 3384–3387. <https://doi.org/10.1021/ol401426p>
10. Reddy, M. A., Jain, N., Yada, D., Kishore, C., Vangala, J. R., P. Surendra, R., Addlagatta, A., Kalivendi, S. V., & Sreedhar, B. (2011). Design and Synthesis of Resveratrol-Based Nitrovinylstilbenes as Antimitotic Agents. *Journal of Medicinal Chemistry*, 54(19), 6751–6760. <https://doi.org/10.1021/jm200639r>
11. Kaap, S., Quentin, I., Tamiru, D., Shaheen, M., Eger, K., & Steinfeld, H. J. (2003, February 15). Structure activity analysis of the pro-apoptotic, antitumor effect of nitrostyrene adducts and related compounds. www.sciencedirect.com; ELSEVIER. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0006295202016180>

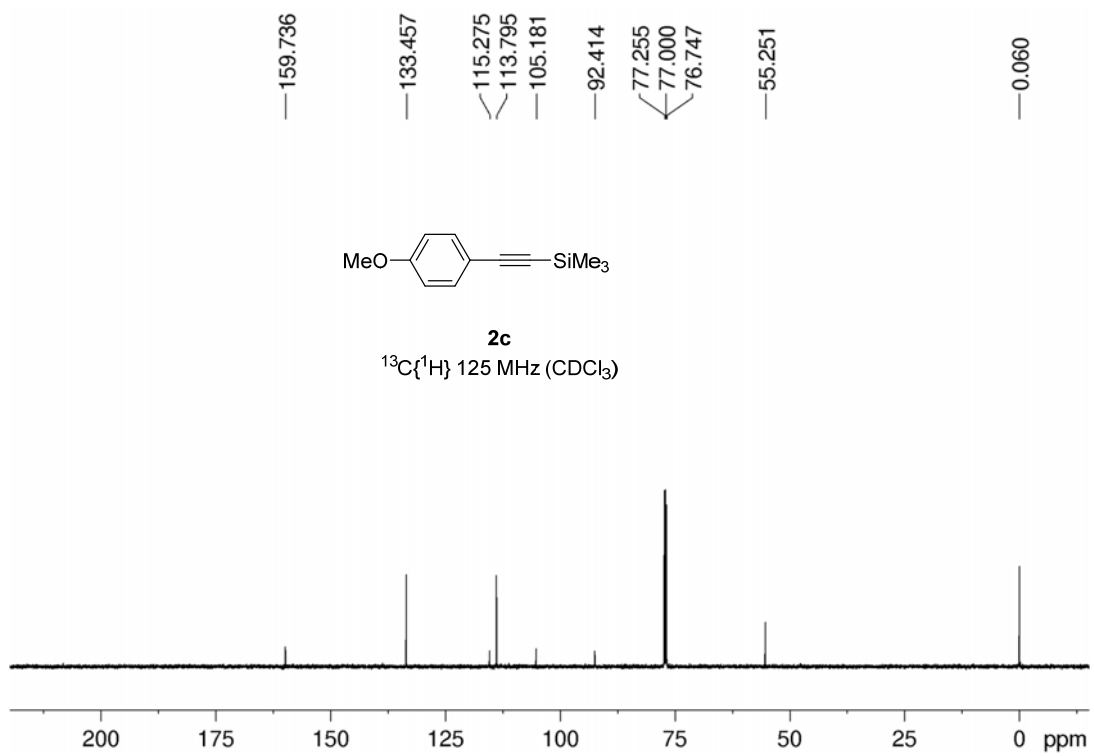
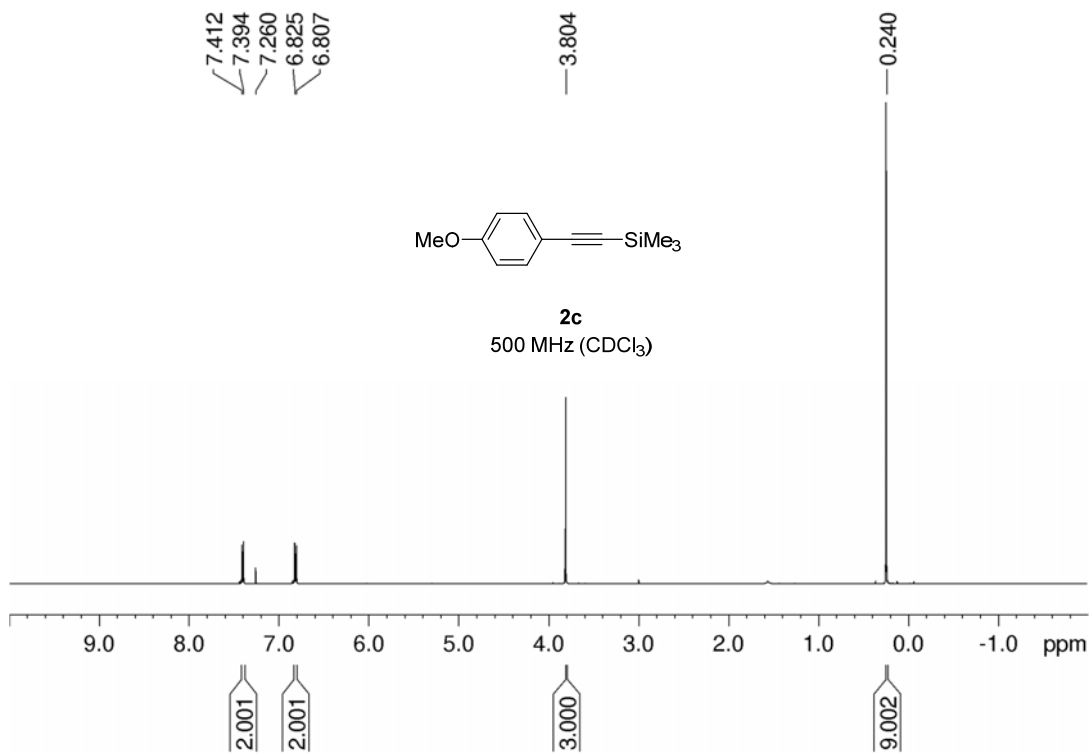
12. Faßbender, S. I., Molloy, J. J., Mück-Lichtenfeld, C., & Gilmour, R. (2019). Geometric *E*→*Z* Isomerisation of Alkenyl Silanes by Selective Energy Transfer Catalysis: Stereodivergent Synthesis of Triarylethylenes via a Formal *anti*-Metallometallation. *Angewandte Chemie*, 131(51), 18792–18799. <https://doi.org/10.1002/ange.201910169>
13. Kurt H. Stern (1972). High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts Part 3, Nitrates and Nitrites. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1, 747–772 (1972). <https://doi.org/10.1063/1.3253104>
14. Kyriakakis, G., Marios Kidonakis, Louka, A., & Manolis Stratakis. (2024). Pd Nanoparticle-Catalyzed Stereospecific Mizoroki–Heck Arylation of *cis*-1,2-Disilylarylethylenes. *Journal of Organic Chemistry*, 89(3), 1980–1988. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.3c01500>
15. Chiavarino, B., Maria Elisa Crestoni, & Simonetta Fornarini. (1998). Radiolytic Silylation of Alkenes and Alkynes by Gaseous R_3Si^+ Ions. Stereochemical Evidence for the β -Silyl Effect. *Journal of the American Chemical Society*, 120(7), 1523–1527. <https://doi.org/10.1021/ja9734152>
16. LAMBERT, J. B. (1990). The interaction of silicon with positively charged carbon. *Elsevier*, 46(8), 2677–2689. <http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=6933042>
17. Fleming, I., Barbero, A., & Walter, D. (1997). Stereochemical Control in Organic Synthesis Using Silicon-Containing Compounds. *Chemical Reviews*, 97(6), 2063–2192. <https://doi.org/10.1021/cr941074u>
18. Wagare, D. S., Shah, J., Shaikh, M., & Netankar, P. D. (2021). *Sustainable solvents in chemical synthesis: a review*. 19(4), 3263–3282. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01176-6>

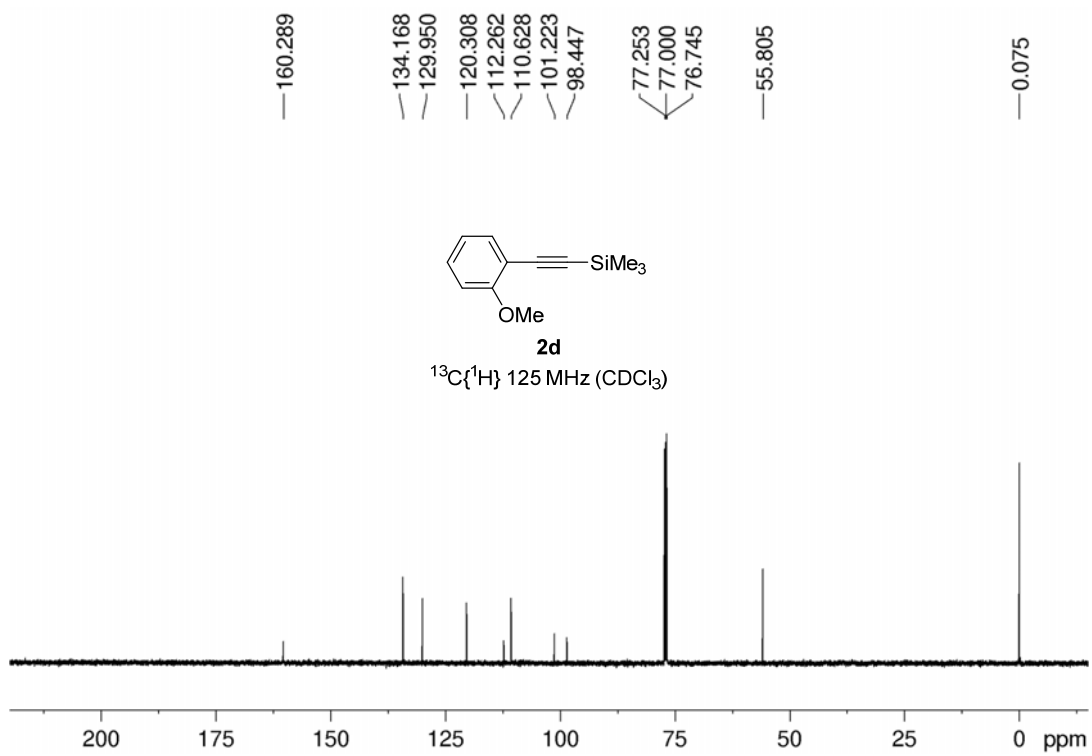
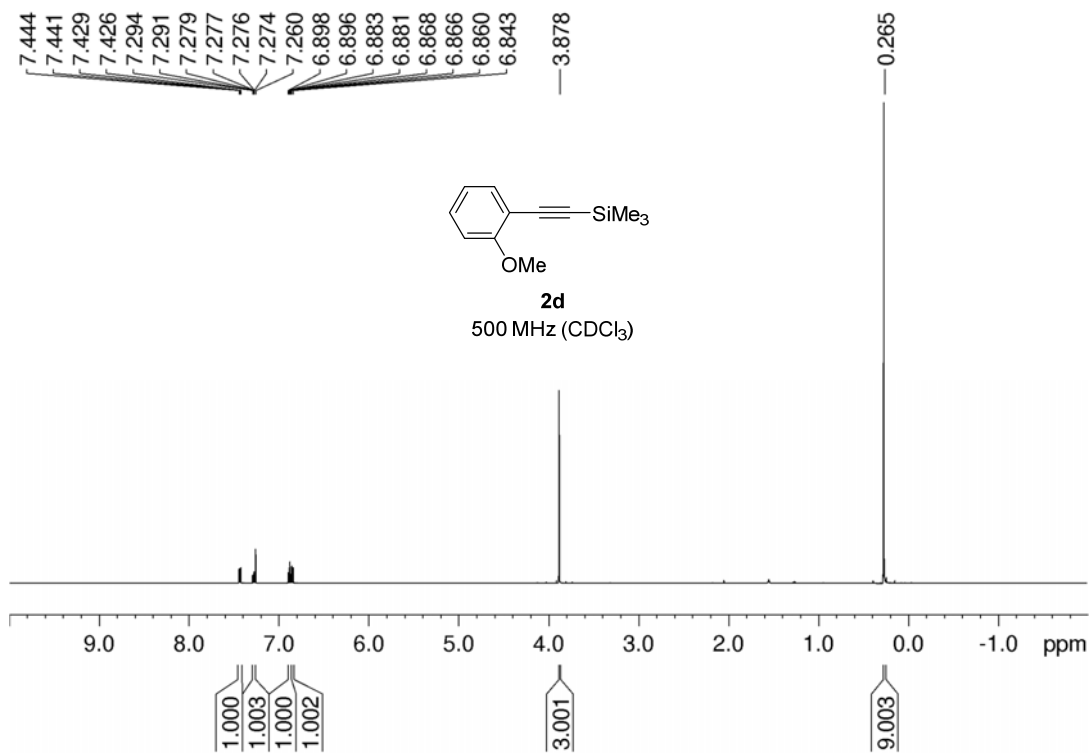
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

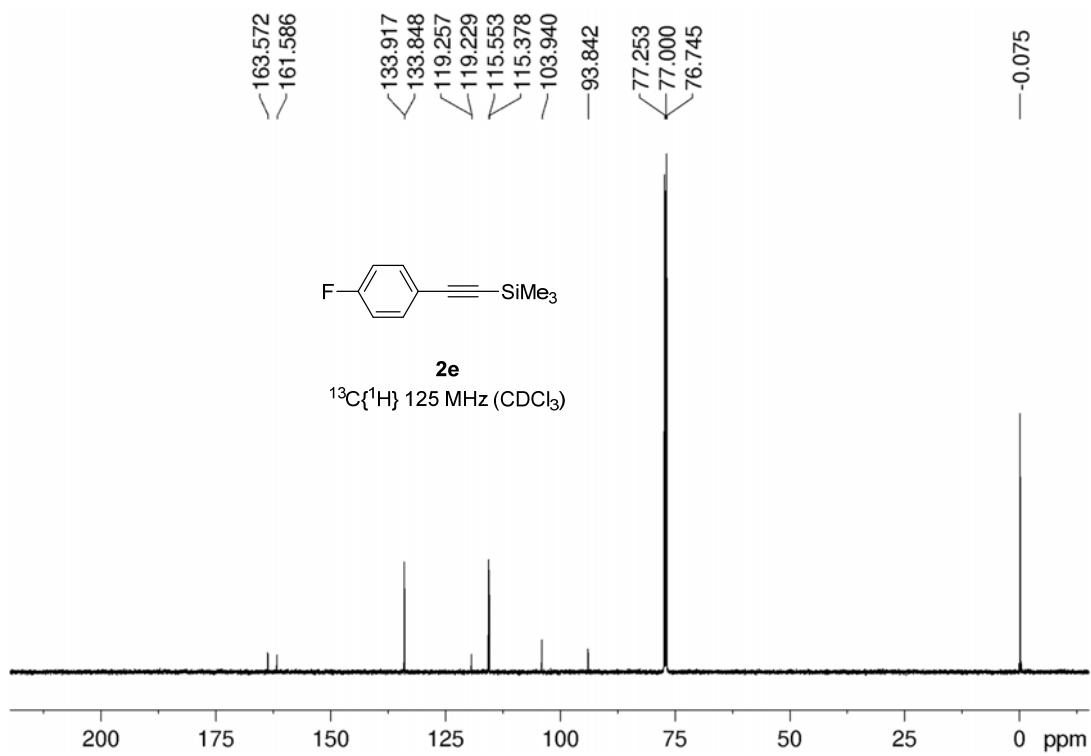
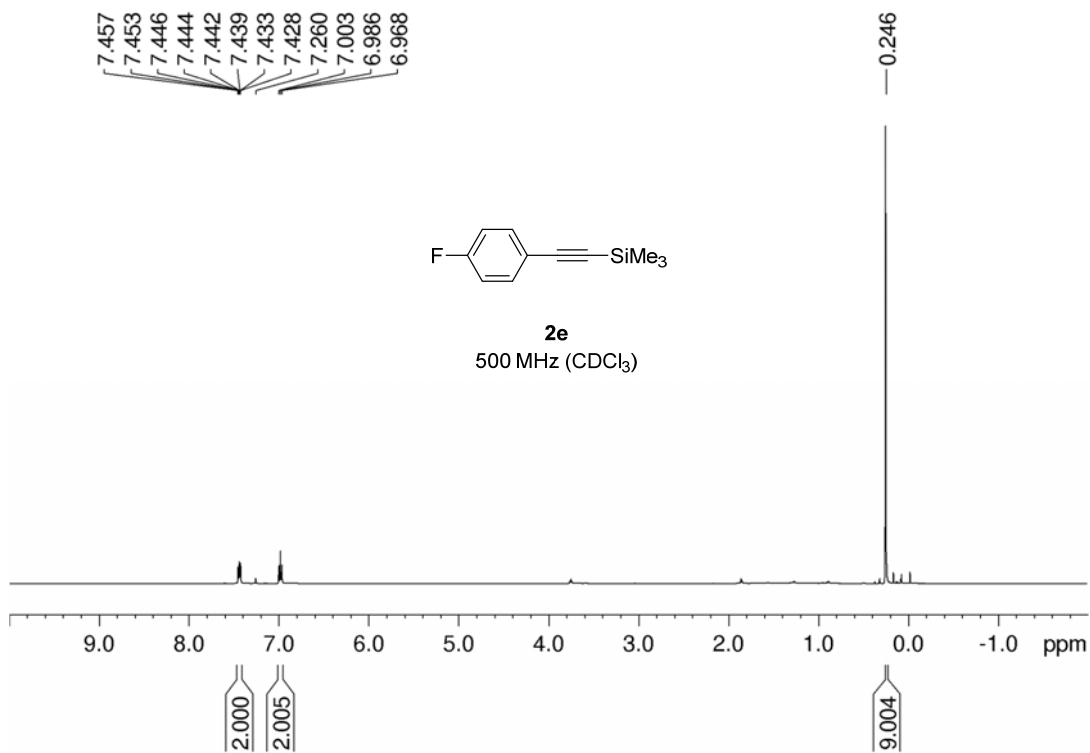
ΦΑΣΜΑΤΑ 1-ΑΡΥΛΟ-2-ΤΡΙΜΕΘΥΛΟΣΙΛΥΛΟ ΑΚΕΤΥΛΕΝΙΩΝ

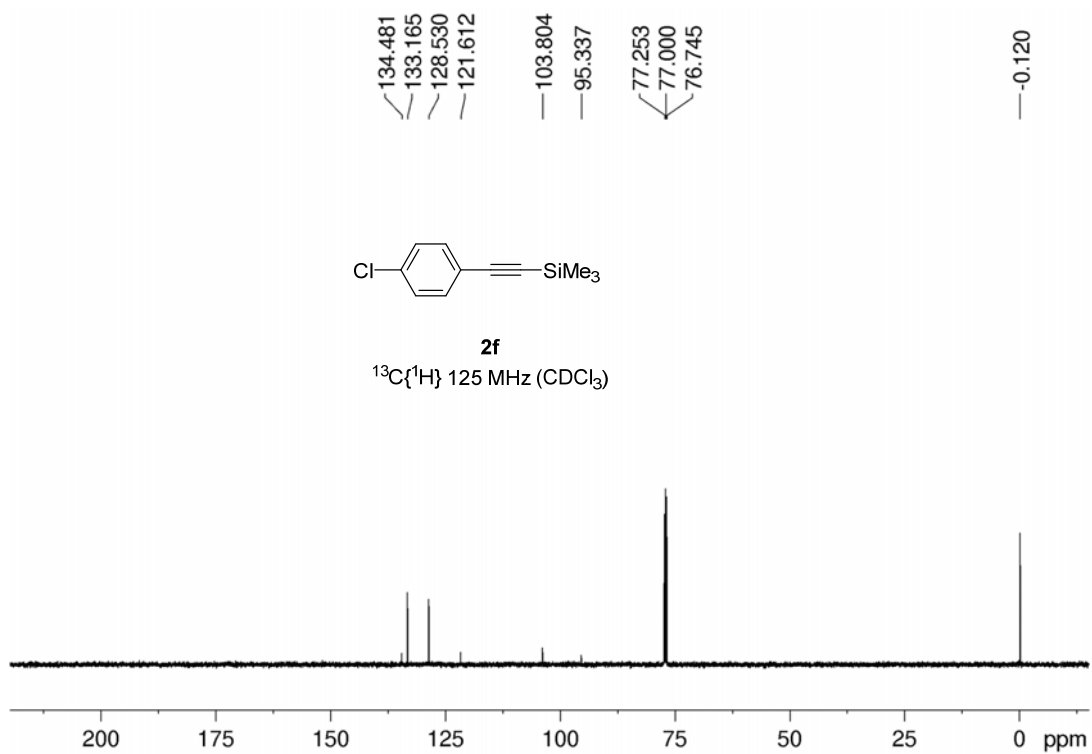
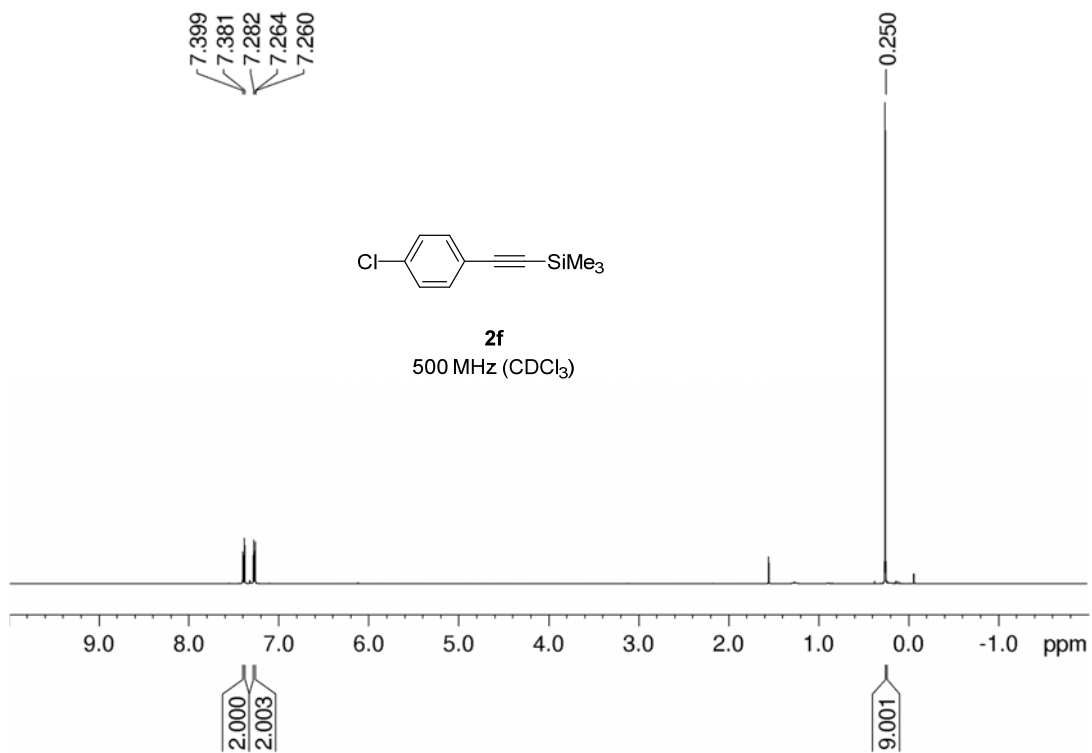


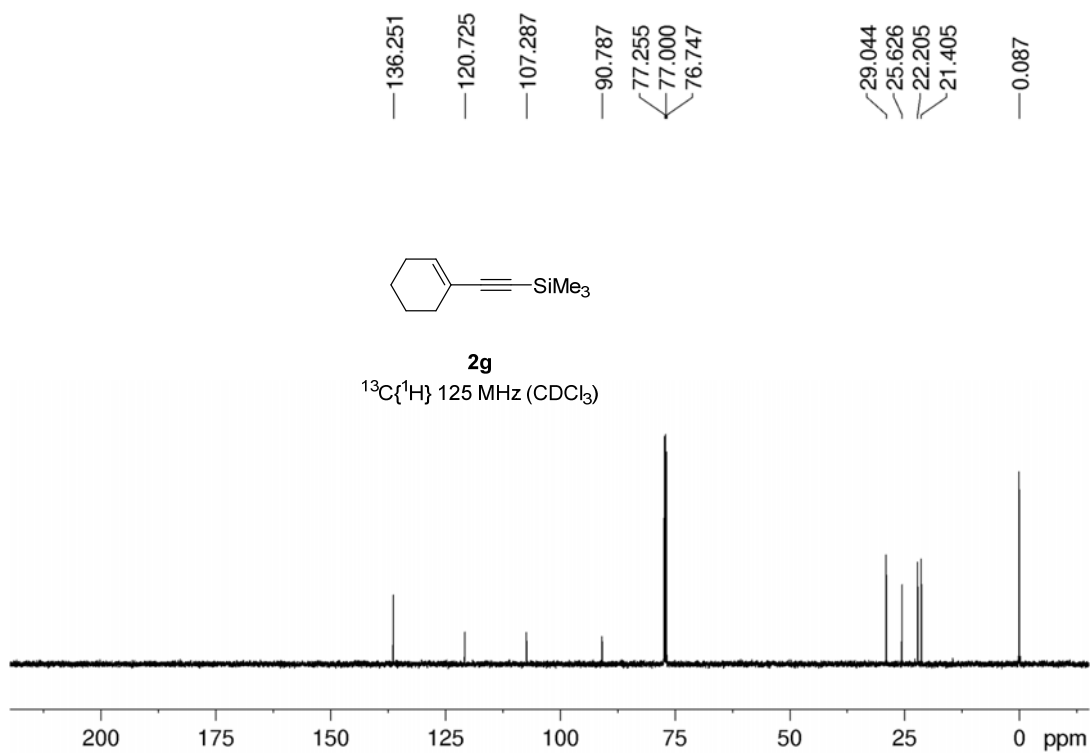
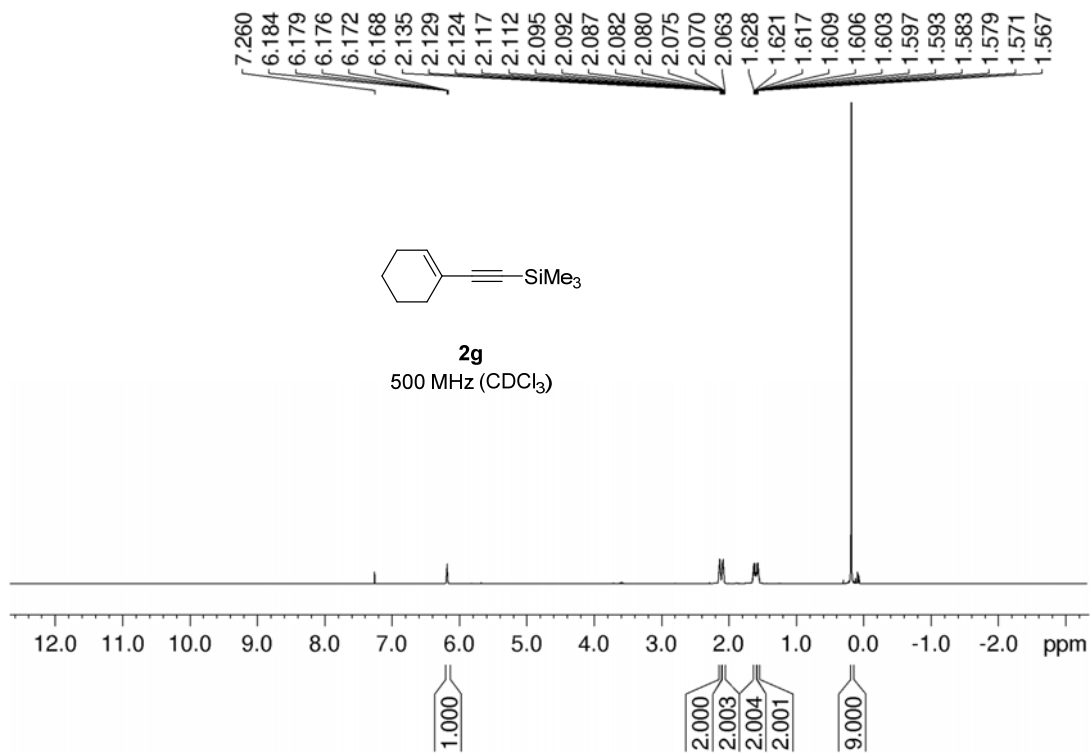




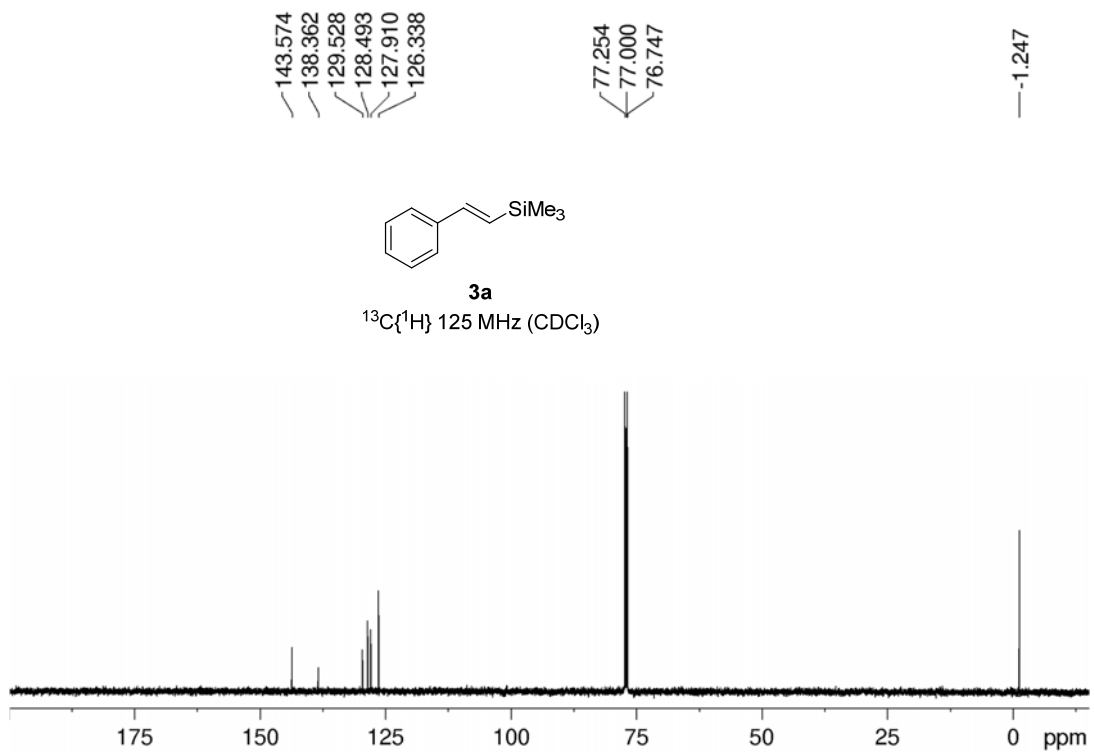
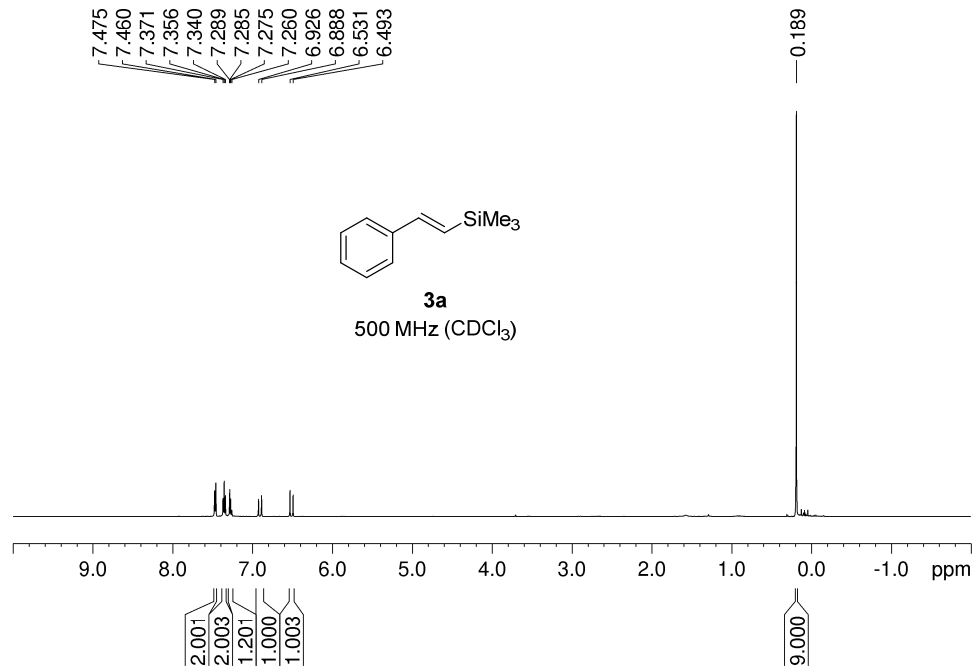


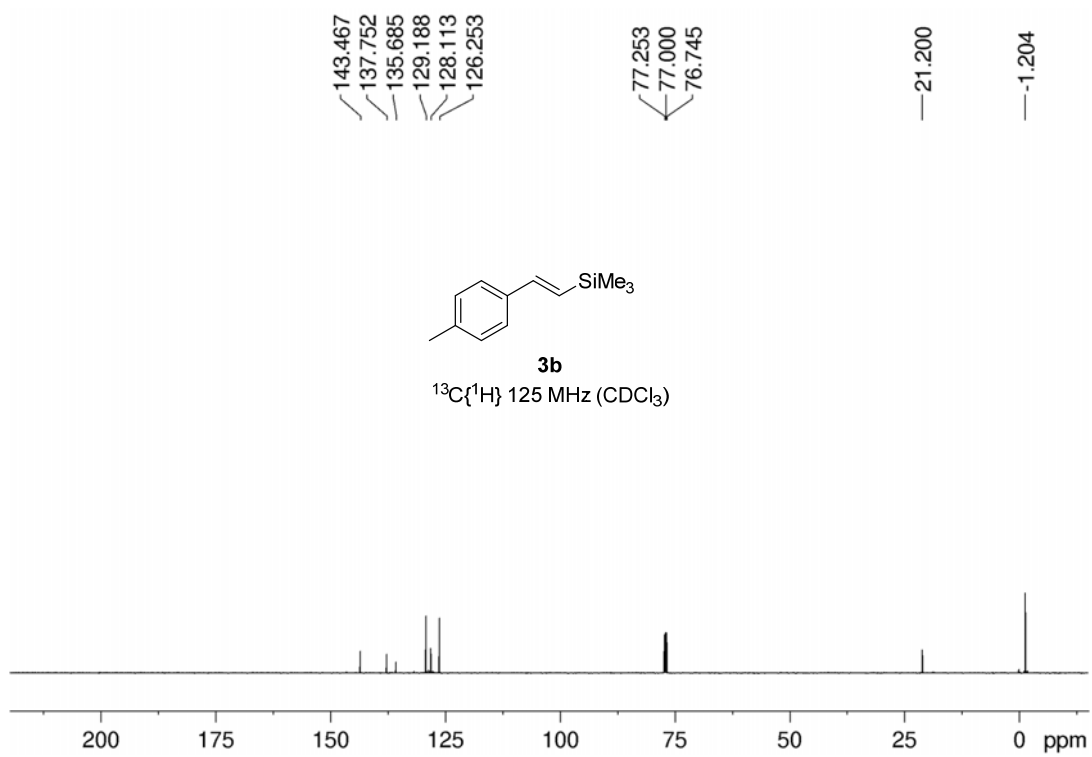
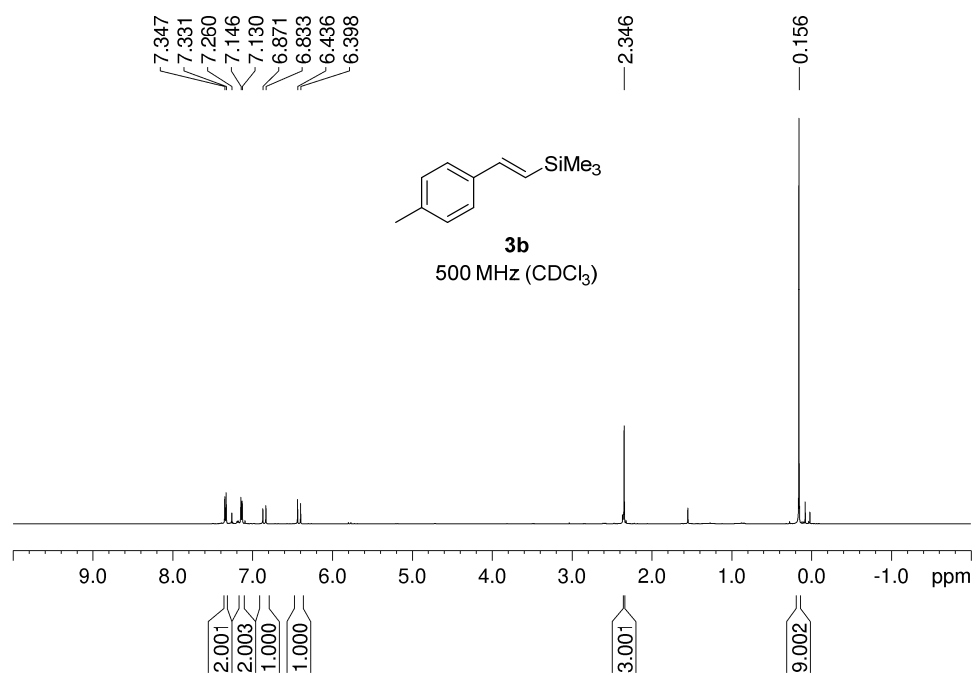


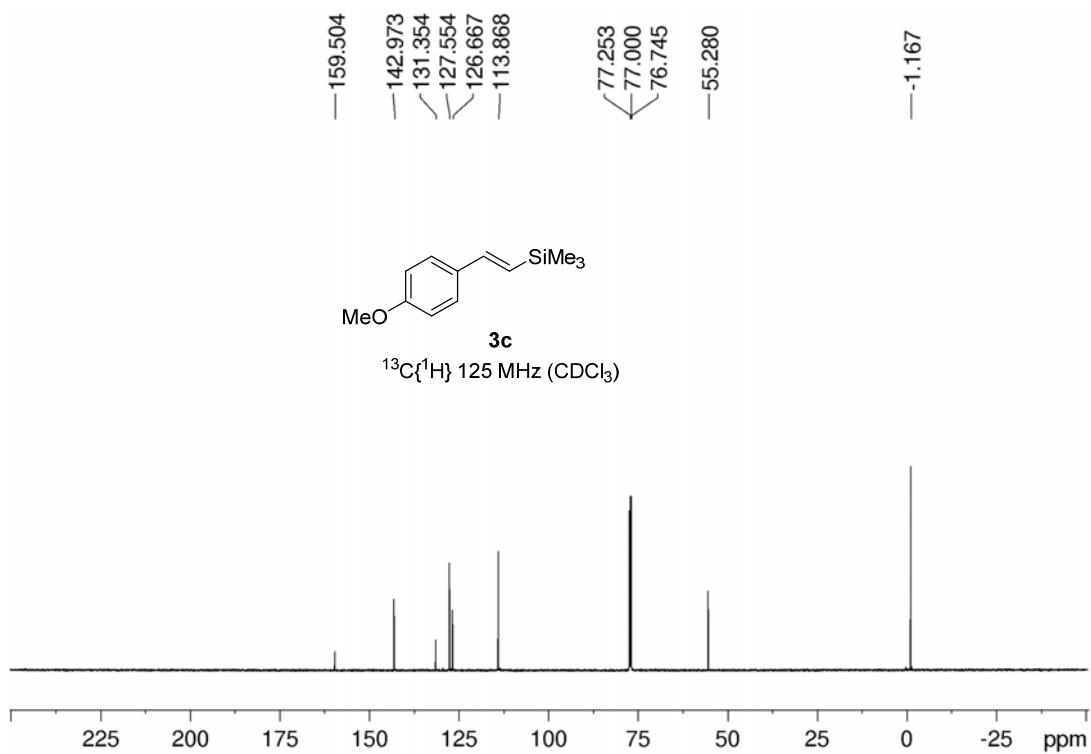
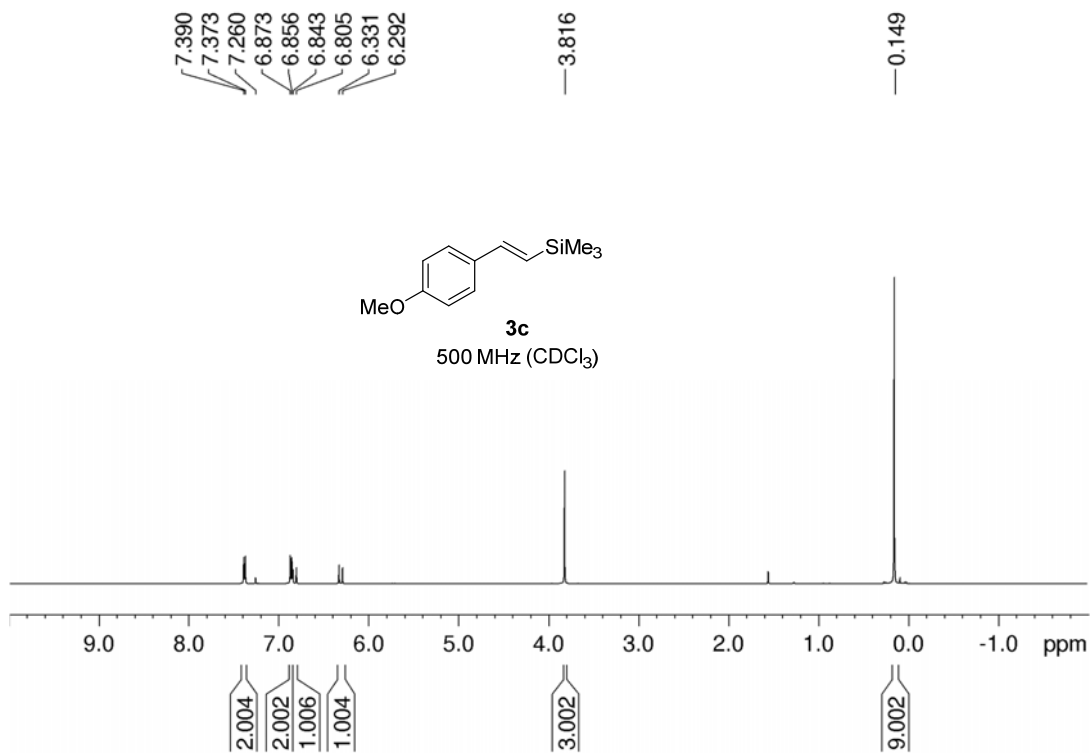


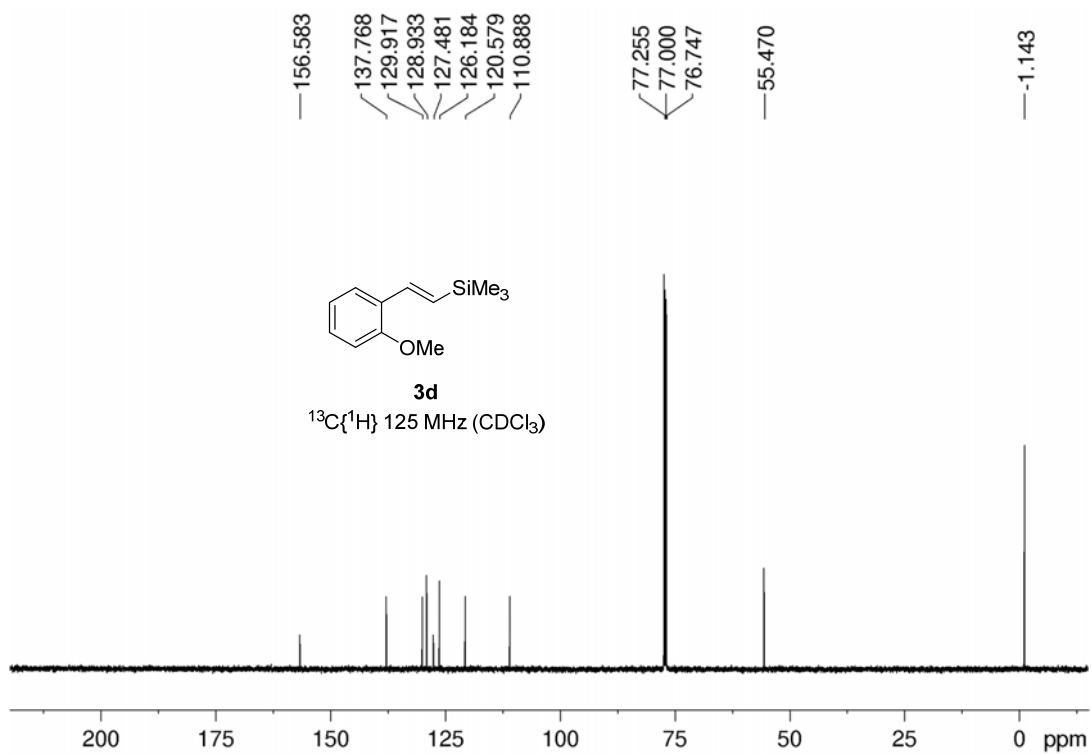
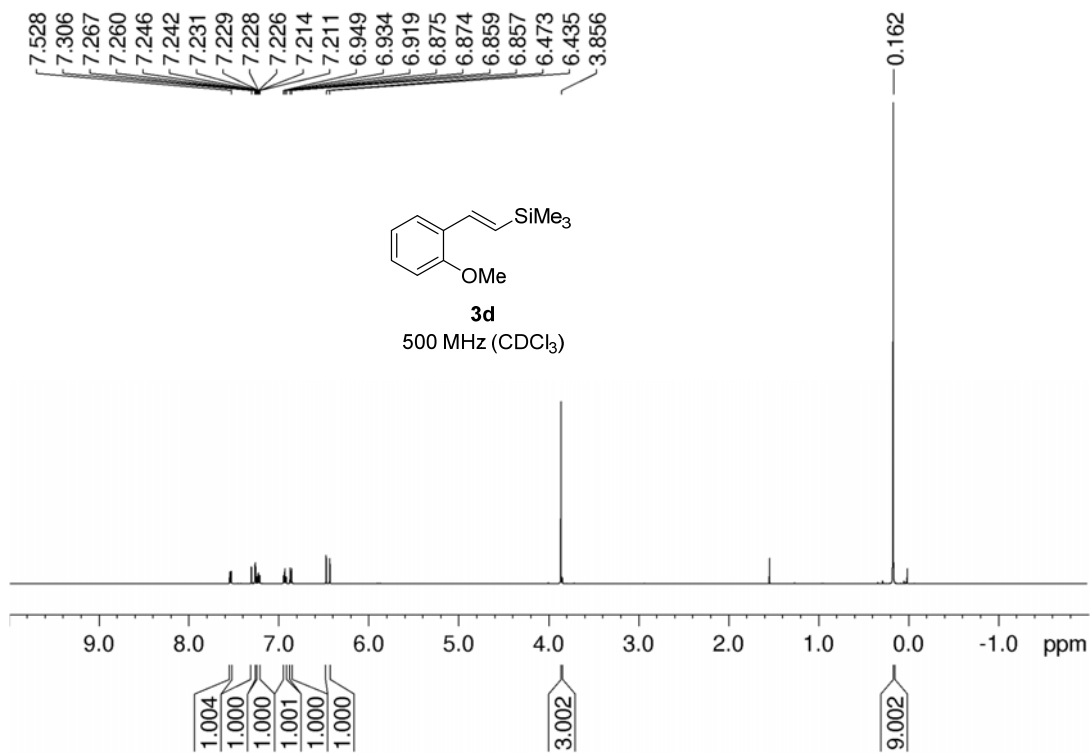


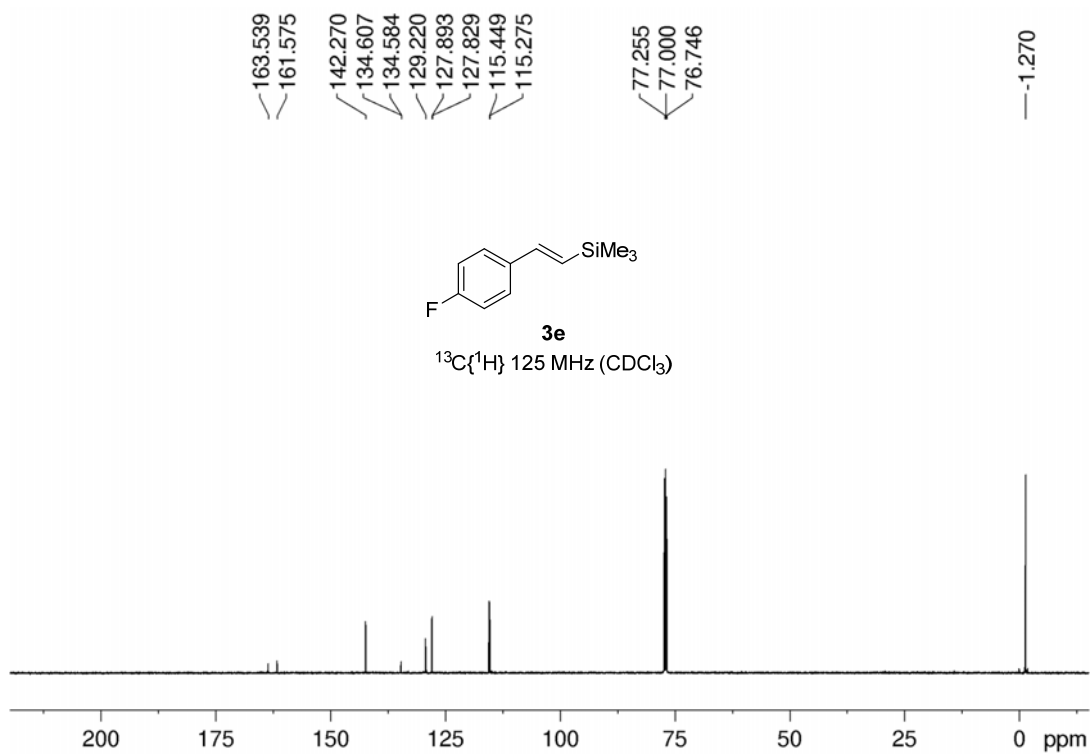
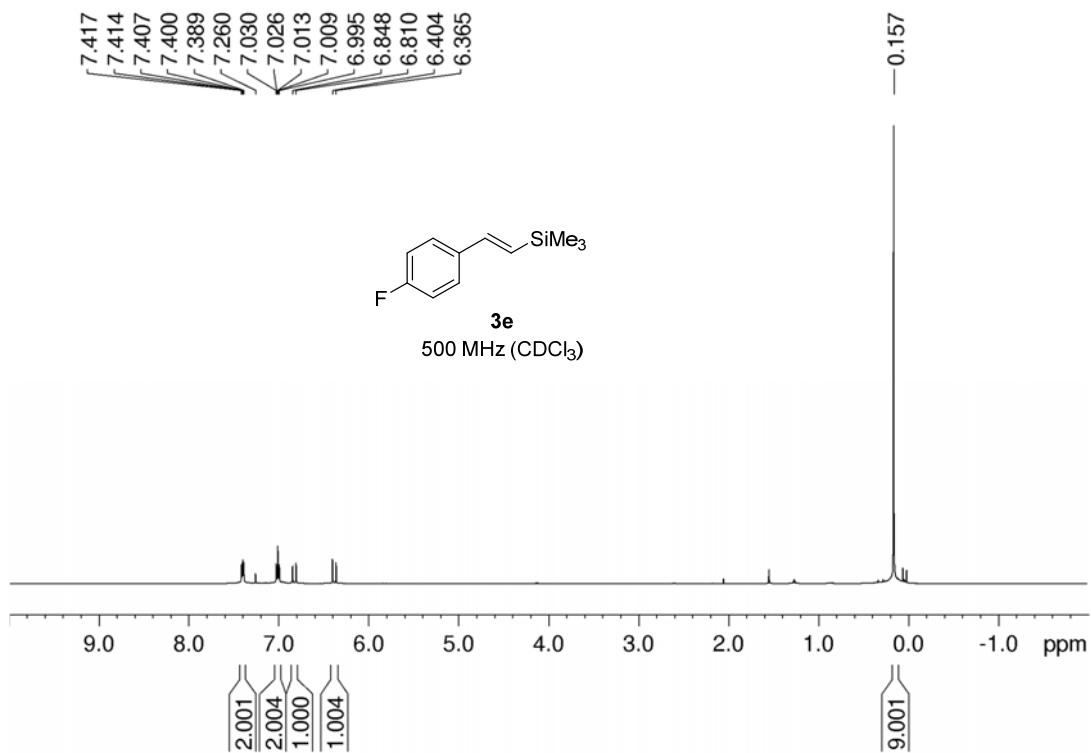
ΦΑΣΜΑΤΑ 1-ΑΡΥΛΟ-2-ΤΡΙΜΕΘΥΛΟΣΙΛΥΛΟ ΑΙΘΥΛΕΝΙΩΝ

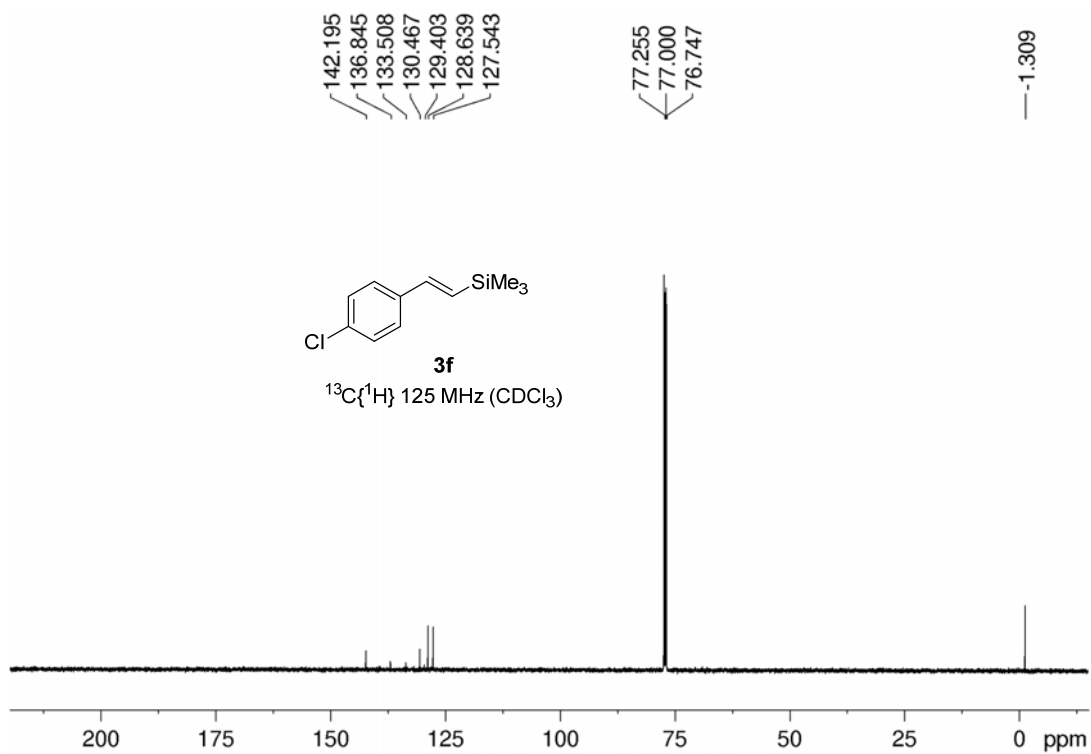
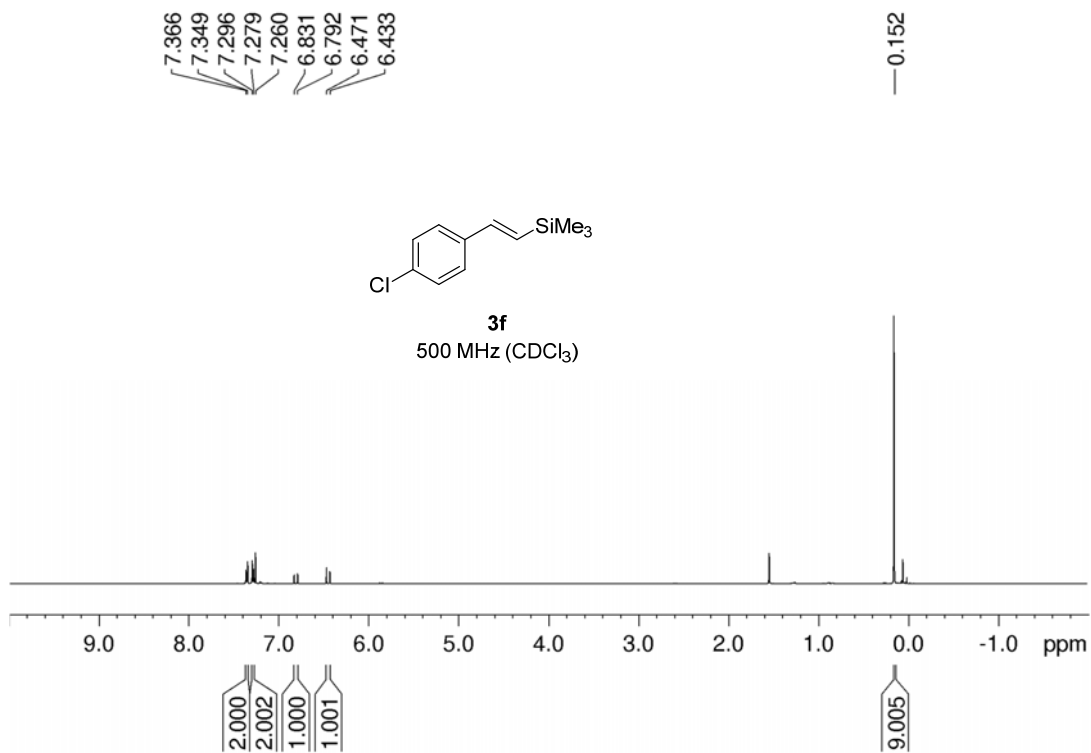


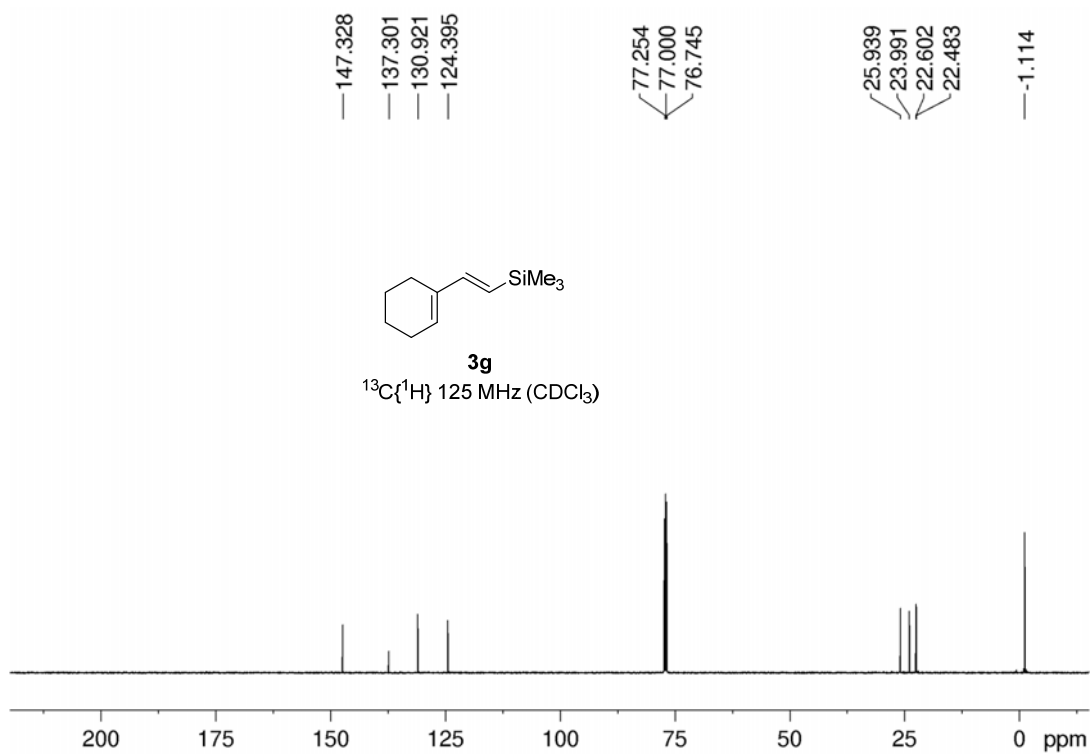
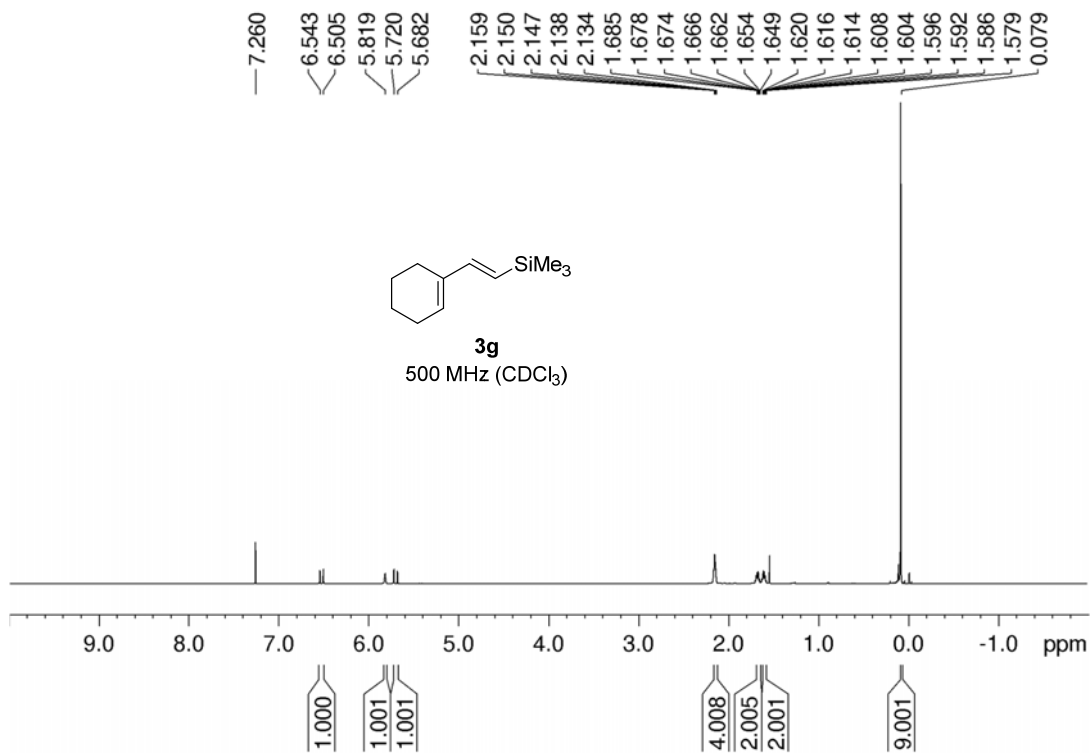












ΦΑΣΜΑΤΑ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΝΙΤΡΟΟΛΕΦΙΝΩΝ

